

**Spektroskopie von  
adsorbierten Schichten**

**Erich Schneck**



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555403\\_0036](https://archive.org/details/IA41555403_0036)





# Spektroskopie von adsorbierten Schichten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

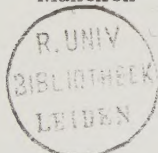
der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Erich Schneck

aus

München

April 1957

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1957

Die vorliegende Arbeit wurde im September 1955 begonnen und im Dezember 1956 beendet. Sie wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab

Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts, möchte ich für die Überlassung des Themas und die bei seiner Bearbeitung gewährte Hilfe herzlich danken.



## Inhaltsverzeichnis

|                                         | Seite |
|-----------------------------------------|-------|
| Einleitung . . . . .                    | 1     |
| Problemstellung . . . . .               | 5     |
| Darstellung der Präparate . . . . .     | 8     |
| 1) Adsorptionsmittel . . . . .          | 8     |
| 2) Adsorptive . . . . .                 | 12    |
| 3) Lösungsmittel . . . . .              | 12    |
| Messmethode . . . . .                   | 13    |
| Messergebnisse . . . . .                | 17    |
| Diskussion der Messergebnisse . . . . . | 36    |
| Literaturverzeichnis . . . . .          | 39    |



## Einleitung

Bei fast jedem physikalischen und chemischen Vorgang findet ein Austausch von Energie statt, so auch bei Vorgängen, die sich an Grenzflächen abspielen. Die Bindungskräfte, die dabei das gegenseitige Verhalten der Atome und Moleküle an Grenzflächen beherrschen, sind nicht verschieden von den in homogener Phase wirkenden. Sie ermöglichen die Grenzflächenerscheinungen, die man allgemein unter dem Begriff Adsorption zusammenfasst. Dabei ist es üblich, zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption zu unterscheiden. Die physikalische Adsorption wird auf nichtpolare van der WAALSsche Kräfte zurückgeführt, die vergleichbar sind mit solchen, die bei Kondensationsvorgängen von Dämpfen auftreten. Von Chemisorption spricht man, wenn die Bindung des Adsorptivs an die Oberfläche durch partiellen oder vollständigen Austausch von Elektronen verursacht wird. Da die Chemisorption eine Aktivierungsenergie erfordert, die die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes regelt, wird sie auch oft als sogenannte aktivierte Adsorption bezeichnet. In vielen Fällen ist es nicht möglich, zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption scharf zu unterscheiden, weil sich häufig die beiden Erscheinungen überlagern. Prinzipiell besteht kein Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Adsorptionskräften, denn letztlich beruhen alle atomaren und molekularen Kräfte auf dem gegenseitigen Verhalten der Atombestandteile, nämlich des Kerns und der Elektronen (Lit. 1). Dennoch unterscheidet man aus Zweckmäßigkeitsgründen folgende 6 Typen von Kräften, die für die Stabilität der Materie und damit auch für die Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen:

- 1.) COULOMBSche KRÄFTE zwischen Ionen oder Ionen und Elektronen, die quadratisch mit der Entfernung abnehmen.
- 2.) IONEN-DIPOLKRÄFTE, die kubisch mit der Entfernung abnehmen.
- 3.) KRÄFTE zwischen DIPOLEN, die mit der vierten Potenz des Abstandes abnehmen und auch von der Orientierung der Dipole abhängen.
- 4.) Van der WAALSsche KRÄFTE zwischen DIPOLlosen MOLEKÜLEN, die mit der siebten Potenz des Abstandes abnehmen.
- 5.) VALENZKRÄFTE, die an die gemeinsamen Elektronen zwischen den Atomen geknüpft sind. (Kovalente und metallische Bindung).
- 6.) ABSTOSSENDE KRÄFTE, die auf der gegenseitigen Undurchdringbarkeit besetzter Elektronenschalen beruhen und die den Coulombschen Kräften das Gleichgewicht halten.

Der Energieaustausch unter der Wirkung dieser Kräfte ist also auch nicht wesentlich verschieden von dem in homogener Phase. Um einen Energieaustausch, der eine Veränderung des Elektronengebäudes bewirkt, handelt es sich auch bei der Wechselwirkung von Lichtenergie mit Materie. Dieser Vorgang kann mit Hilfe der Spektren erfasst werden und ist für das Studium der Bindungszustände adsorbierter Stoffe von grosser Bedeutung. Denn infolge der Adsorption kann eine Lichtabsorptionsbande sowohl nach Rot (Farbvertiefung) wie auch nach Violett (Farberhöhung) verschoben werden, aber auch unverändert bleiben. Diese Erscheinung steht zweifellos mit der Natur der Bindungskräfte in irgendeiner Beziehung. Eine Erklärung dafür wurde z.B. von de BOER (Lit. 2) gegeben, indem er die Differenz der Adsorptionsenergie zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand der Molekel betrachtete. Bringt man nämlich ein Molekül durch Lichtabsorption in den angeregten Zustand, so ist die Lage der Lichtabsorptionsbande durch die Energiedifferenz beider Zustände gegeben. Wenn nun dieses Molekül im angeregten Zustand stärker adsorbiert wird als im Grundzustand, so vermindert die Adsorption die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand, und es resultiert eine Verschiebung der Lichtabsorptionsbande nach längeren Wellen hin. Ist im umgekehrten Falle die Adsorptionsenergie des angeregten Moleküls kleiner als die des Grundzustandes, so tritt eine Violettverschiebung ein. Keinen Einfluss auf die Verschiebung der Banden hat die Adsorption, wenn die Adsorptionsenergien der beiden Zustände die gleiche Grösse haben. Bei Anwendung dieser Vorstellung muss gemäss dem Franck-Condon Prinzip der Abstand des adsorbierten angeregten Moleküls zur Oberfläche gleich dem ursprünglichen Abstand des unangeregten Moleküls gesetzt werden, da während der kurzen Zeit des Elektronensprungs die schweren Massen der Kerne ihre gegenseitige Lage nicht geändert haben.

Eine andere Erklärung für diesen Verschiebungseffekt der Lichtabsorptionsbanden adsorbierter Stoffe gaben WEITZ (Lit. 3) und Mitarbeiter. Sie zeigten in ihren Arbeiten, dass organische Verbindungen, die an sich unpolar sind, aber auch in einer polarisierten oder zumindest teilweise polarisierten Form auftreten können und dann eine andere Farbe besitzen, bei einer Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen wie Silikagel oder oberflächenaktivem Aluminiumoxyd dieselbe Farbe besitzen wie in der polarisierten Form. Die Bindung an das Adsorptionsmittel erzeugt also die gleiche Polarisation wie z.B. die Bildung von Komplexsalzen durch anorganische Halogenide. Diese Tatsache erklärt WEITZ durch die Polarität des Adsorptionsmittels, das an seiner stark entwickelten Oberfläche einen Überschuss an negativer oder positiver Ladung besitzt. Diese Ladung bewirkt an den adsorbierten polarisierbaren Molekülen durch elektrische Induktion, dass bereits vorhandene Ladungen vollkommen getrennt werden.

Besonders sinnfällig war es dabei, von solchen Verbindungen auszugehen, die bereits in der gleichen Molekel eine anionische und eine kationische Gruppe enthielten, die durch eine gerade Anzahl von Methingruppen getrennt sind. Nach der klassischen Farbtheorie von WITT (Lit. 4) bezeichnet man die anionischen Gruppen, die eine Doppelbindung enthalten, als Chromophore und die kationischen Gruppen als Auxochrome. Letztere besitzen ein Element, das in den „Oniumzustand“ übergehen kann. Solche Gruppen wirken, nach KÖNIG (Lit. 5) und anderen, in diesen Verbindungen durch gegenseitige Oxydation und Reduktion unter Elektronenverschiebung über die Kette der konjugierten Doppelbindungen hinweg auf einander ein. Aus der ursprünglich unpolaren Verbindung entsteht so das mit ihr mesomere Zwitter-Ion. Diese Zwitterionenformel bedeutet aber nur einen in Wirklichkeit nie erreichten Extremzustand. Man muss annehmen, dass die Molekel sich in einem Zwischenzustand der unpolaren und der vollkommenen Zwitterion-Form befindet. Nach Ansicht von WEITZ (Lit. 6) ist gerade diese unvollständige Heteropolarität die Ursache der Farbe. Auch nach KUHN (Lit. 7) wird die maximale Verschiebung der Bande nach längeren Wellen, welche durch ein Auxochrom-Chromophor-Paar bewirkt werden kann, dann erreicht, wenn die elektronenspendende Tendenz des Auxochroms und die elektronenaufnehmende Tendenz des Chromophors so gross sind, dass die polare Grenzstruktur am Grundzustand gleich stark beteiligt ist wie die unpolare Form.

Auch WEYL (Lit. 8) u. Mitarbeiter untersuchten Farbreaktionen, die bei der Adsorption von Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe an Silikagel und Quarz auftraten. Die Farberscheinung beruht aber bei diesen Versuchen, nicht wie bei WEITZ auf der Bildung eines durch Oberflächenkräfte des Adsorptionsmittels hervorgerufenen reversiblen Primärkomplexes, sondern es liegt hier bereits die Farbe eines stabilen Folgeproduktes vor. Desorbiert man nämlich den gebildeten Farbstoff und nimmt sein Lösungsspektrum auf, so zeigt ein Vergleich mit dem vor der Adsorption gemessenen, dass zwei völlig verschiedene Verbindungen vorliegen. Es fand also auf der Oberfläche eine chemische Reaktion statt, und zwar sieht der Verfasser die Oxydation der Leukobase zur Farbbase als einen Beweis dafür an, dass sowohl bei der Dehydratisierung von Silikagel wie auch beim Vermahlen des Quarzes atomarer Sauerstoff frei wird. Der Reaktionsmechanismus, der diesen Vorgang erklären soll, ist sehr kompliziert. Die Farbentwicklung allein ist bei der Adsorption der Leukobase an Quarz oder Silikagel kein eindeutiger Beweis, dass sich an der Oberfläche dieser Adsorptionsmittel atomarer Sauerstoff entwickelt. Ist doch bekannt, dass bestimmte Leukobasen schon durch atmosphärischen Sauerstoff sehr leicht zu den entsprechenden Farbbasen oxydiert werden.

Diese Oxydation von organischen Aminen durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Tonen und Silikaten wurde zuerst von EISENACK (Lit. 9) entdeckt, der annahm, dass die Reaktion für bestimmte Atomgruppierungen der Silikatkomplexe spezifisch sei. KRÜGER u. OBERLIES (Lit. 10) dagegen zeigten in ihren Arbeiten, dass für eine Oxydation nur das Vorhandensein einer Oberfläche mit negativ polaren Zentren Voraussetzung ist, die die Adsorption des aromatischenamins und seiner weiteren basischen Oxydations- und Kondensationsprodukte unter Bildung salzähnlicher Komplexe ermöglicht. HAUSER u. LEGETT (Lit. 11) untersuchten, welche dieser farblosen Verbindungen zu Farberscheinungen führen, wenn sie mit Montmorillonit in Kontakt gebracht werden. Es gelang ihnen jedoch nicht, irgendeine dieser Farben durch Extraktion vom Ton abzulösen. Sie erhielten in jedem Falle den unveränderten Ton und das ursprüngliche farblose Amin zurück.

Die Mehrzahl der Autoren führen die Farberscheinungen auf ein Oxydationsphänomen zurück; allerdings weichen die Meinungen über die Natur des oxydierenden Agens von einander ab. Die am häufigsten vertretenen Meinungen sind:

- 1.) Der eingeschlossene oder adsorbierte atmosphärische Sauerstoff; ferner die Sauerstoffatome, welche die Oberflächenschichten des Tons bilden.
- 2.) Durch Oxydation von Fe, Mn, Ti, V, welche in zahlreichen natürlichen Tonen vorkommen.
- 3.) Durch die Tonmineralien selbst.
- 4.) Durch die Fe-Ionen, die im Kristallgitter der Tone vorhanden sind, wo sie die Al-Atome isomorph ersetzen.

Nach Arbeiten von BLOCH, CHARBONELLE, KAYSER (Lit. 12) sind gerade die Eisenionen im Gitter von Tonmineralien verantwortlich für die Oxydation der organischen Basen, die auf der Oberfläche des Tons fixiert sind und die zur Bildung von farbigen Verbindungen führen. Es besteht eine stöchiometrische Beziehung zwischen der Menge des entstandenen Farbstoffs und des dreiwertigen Eisens, welches im Innern des Tonmaterials zu zweiwertigem Eisen reduziert wird.

Bei all den zitierten Arbeiten handelt es sich durchwegs um physikalisch adsorbierte Moleküle, die je nach ihrer Reaktivität auf dem Absorbens zu Folgeprodukten weiterreagieren. Man kann aber nur in solchen Fällen Schlüsse auf die Art der Adsorptionskräfte und den Zustand der adsorbierten Molekel ziehen, bei denen die Farbveränderung bei der Adsorption von einer Deformation der ursprünglich adsorbierten Molekel und nicht von einem Folgeprodukt herrühren.

## Problemstellung

Nach HESSE u. SAUTER (Lit. 13) kann man bei der Adsorption aus Lösungen zwei Grenzfälle unterscheiden, die verschiedenen Gesetzen gehorchen. Der eine ist die echte oder van der WAALSsche Adsorption; sie entspricht der topochemischen Bildung von Molekül-Nebenvaleanz-Verbindungen auf der Oberfläche des Adsorbens. Der andere ist die Austauschadsorption, eine auf elektrostatischen Kräften beruhende Salzbildung auf der Oberfläche einer polyvalenten unlöslichen Säure oder Base bzw. eine Salzbildung durch Austausch eines Ions gegen ein anderes mit der gleichen Ladung. Treten bei diesen Reaktionen Farbeffekte auf, so ist nicht immer mit Gewissheit zu unterscheiden, ob es sich um primäre oder erst durch Folgereaktionen ausgelöste Farberscheinungen handelt. Ein Fall, der eindeutig die zweite Möglichkeit aufzeigt, ist z.B. die Adsorption von Alizarin (Lit. 14) und ähnlichen Farbstoffen an die Oberflächen von salzartigen Halogeniden. Es wird dabei eine Oberflächenreaktion ausgelöst, bei der Halogenwasserstoff entweicht und die zurückbleibenden Alizarin-Ionen an die Metall-Ionen der Salzoberfläche gebunden werden. Dieser Vorgang verläuft unter einer charakteristischen Farbverschiebung, die bei organischen Amino- und Hydroxylverbindungen mitunter durch eine topochemische Salzbildung erklärt werden kann.

Wie wir in einer vorangegangenen Arbeit zeigten, besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass der umgekehrte Fall eintritt, und die Farbe eines Adsorptionsmittels durch die Adsorption von farblosen organischen Molekülen verändert wird. Besitzt nämlich das Zentral-Ion des Adsorptionsmittels Eigenfarbe, und liegt die Lichtabsorption des Adsorptivs weit genug im Ultravioletten, so kann man für die Farbveränderung die des Zentral-Ions allein verantwortlich machen. So wird bei der Adsorption von Pyridin und Chinolin an Kupfer(II)-Salzen die langwellige Absorptionsbande des hydratisierten Kupfer-Ions unter dem Einfluss der elektrostatischen Kräfte dieser organischen Basen teils in zwei niedrigere Banden aufgespalten und teils nach kürzeren Wellen verschoben. Dieser experimentelle Befund ist nach HARTMANN (Lit. 15) so zu deuten, dass die Termsysteme der freien Zentral-Ionen von Übergangsmetallen beim Einbau in die Komplexe durch die elektrischen Felder der Liganden verändert werden. Dabei können sich die Terme des Zentral-Ions aufspalten oder nur verschieben. Dies gilt aber nur unter der Annahme, dass hauptsächlich elektrostatische Kräfte zwischen den Komplexpartnern wirken. Es war in unserem Fall allerdings schwer zu entscheiden, ob die Farbveränderung des Zentral-Ions durch eine physikalische Adsorption der organischen Verbindungen oder bereits durch Folgereaktionen hervorgerufen wurde; wobei wir unter Folgereaktionen den Einbau der primär adsorbierten Verbindung in den lichtabsorbie-

renden Komplex verstehen. Diesbezügliche Experimente zeigten nämlich, dass sich die Ausbildung von stöchiometrisch zusammengesetzten Normalkomplexen über verschiedene Zwischenstufen hinweg sehr schnell auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels vollzieht.

Die aufgezählten Arbeiten über Farbveränderungen bei der Adsorption konnten auf Grund der umfangreichen Literatur noch um einige Beispiele vermehrt werden; dadurch würde aber kein weiterer wesentlicher Beitrag für das in Frage stehende Problem geliefert werden, denn es handelt sich bei dieser Literatur, wie auch KRAUSS (Lit. 16) schon feststellte, meistens um Angaben von Farben und Farbzuständen. Dieser subjektive Vergleich der Farbe ist die Grundlage vieler Regeln über Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution. Die grösste Fehlerquelle bei diesen Verfahren ist aber die, dass der subjektive Farbeindruck nicht von einer sich verschiebenden Absorptionsbande allein herrühren muss, sondern dass die Wirkung einer zweiten Bande irgendwie hinzutreten kann. Ist es doch bekannt, dass ein Punkt des Farbdreiecks aus unendlich vielen Spektralgemischen dargestellt werden kann, die dem Auge alle den gleichen Farbeindruck vermitteln. Es ist somit nicht möglich, aus der Farbe eines Stoffes exakte Schlüsse auf sein Absorptionsspektrum und seine Konstitution zu ziehen.

Aus diesem Grunde schien es uns wesentlich, die Farbkurven von verschiedenen Adsorpten aufzunehmen, um aus der Veränderung der Absorptionsspektren auf die Wechselwirkung von Adsorptiv und Adsorbens schliessen zu können. Besonders interessierte uns dabei im Hinblick auf die heterogene Katalyse das Verhalten von organischen Verbindungen bei der Adsorption auf Aluminiumoxyd, Silikagel und Montmorillonit. Wird doch nach Arbeiten von WEITZ gerade dieser Adsorptionstyp als eine Bildung von Molekülverbindungen zwischen der adsorbierten Substanz und bestimmten Stellen der Adsorbensoberfläche, den sogenannten aktiven Zentren, aufgefasst. Es liegt hier also nach dem eben zitierten Verfasser eine polarisierend wirkende physikalische Adsorption vor, die durchaus verschieden sein soll von der sogenannten polaren, d.h. polar auswählenden Adsorption<sup>6</sup> (Lit. 17), die darin besteht, dass Anionen, z.B. solche von sauren Farbstoffen, besonders fest von positiven oder basischen Adsorbentien festgehalten werden, Kationen hingegen von negativen, d.h. sauren Adsorbentien.

Wie HESSE u. SAUTER (Lit. 13) am Beispiel eines austauschfähigen Aluminiumoxyds zeigen konnten, spielen sich diese beiden Arten der Adsorption an verschiedenen Stellen der Oberfläche ab, wobei sich die Austauschadsorption nur in wässriger Lösung vollziehen kann. Haben doch SCHWAB (Lit. 18) und Mitarbeiter nachdrücklich darauf hingewiesen, dass die Adsorption von Ionen nur dann möglich ist, wenn das Adsorbens ein gleichnamig geladenes Ion

an die Lösung abgeben kann. Um diesen Adsorptionstyp bei unseren Untersuchungen auszuschalten, verwendeten wir ein organisches Lösungsmittel, in dem Säuren und Basen keine dem Hydroxonium-Ion und dem Hydroxyl-Ion entsprechende Ionen liefern, so dass unter diesen Bedingungen ausschliesslich die unionisierten Molekeln für die Adsorption wirksam sind.

## Darstellung der Präparate

### 1. Adsorptionsmittel

#### a) Basisches Gamma-Aluminiumoxyd:

Wir verwenden das von Merck hergestellte, nach Angaben von Brockmann standardisierte Aluminiumoxyd zur chromatographischen Analyse<sup>1</sup>. Als amphoterer Oxyd kann es je nach Vorbehandlung Kationen oder Anionen binden. Im ersten Fall reagiert die wässrige Suspension basisch, im zweiten sauer.

Da die meisten Veränderungen des Adsorptivs vom Säuregrad des Adsorbens abhängen, ist die Kenntnis desselben bei der Adsorption sehr wichtig. Um festzustellen, ob es sich um basische oder saure Adsorptionsmittel handle, bestimmten wir den pH der wässrigen Suspension dieser Verbindungen. Für Aluminiumoxyd standardisiert nach Brockmann ergibt sich eine schwach basische Reaktion (pH = 9,5), die von den Natriumaluminat-Zentren herrührt (0,2 - 0,3 % Natrium-Ionen), die sich beim Glühen des natriumcarbonathaltigen Aluminiumoxyds gebildet haben. Um es von oberflächlich adsorbiertem Wasser zu befreien, wurde es bei 200°C getrocknet (Abb. 1)

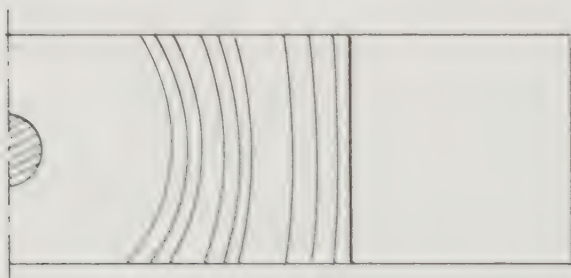


Abb. 1

#### b) Saures Gamma-Aluminiumoxyd:

Ein solches erhält man, wenn durch basisches Aluminiumoxyd in Salzsäure hindurchgesaugt wird bis das Filtrat kongosauer reagiert; anschließend wäscht man mit viel destilliertem Wasser nach. Zur Entfernung des anhaftenden Wassers erhitzt man das Oxyd auf 200°C. Die Umstellung des basischen Aluminiumoxyds mit HCl kann man sich nach SCHWAB (Lit. 18) u. Mitarbeitern schematisch folgendermassen vorstellen:



Es handelt sich in beiden Fällen, auf Grund röntgenographischer Untersuchungen, um das kubische Gamma-Aluminiumoxyd (Abb. 2)

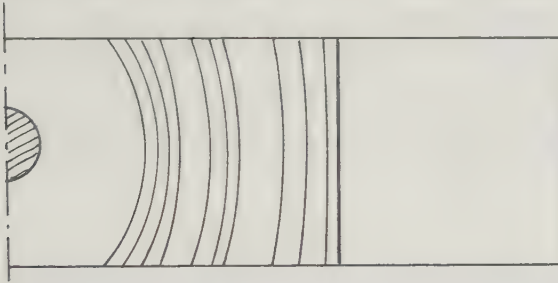


Abb. 2

c) Alpha-Aluminiumoxyd:

Durch Glühen wandelt sich das handelsübliche Aluminiumoxyd p.a. wasserfrei nach Merck, das hauptsächlich aus Gamma-Aluminiumoxyd besteht, in die hexagonale Modifikation des Alpha-Aluminiumoxyds um. ROOKSBY (Lit. 19) stellt durch Röntgenuntersuchungen fest, dass die Linien des Gamma-Aluminiumoxyds durch Erhitzen auf  $950^{\circ}\text{C}$  ganz scharf werden (Abb. 3), bei  $1000^{\circ}\text{C}$  die Umwandlung zu Alpha-Oxyd beginnt und bei  $1150^{\circ}\text{C}$  beendet ist (Abb. 4).

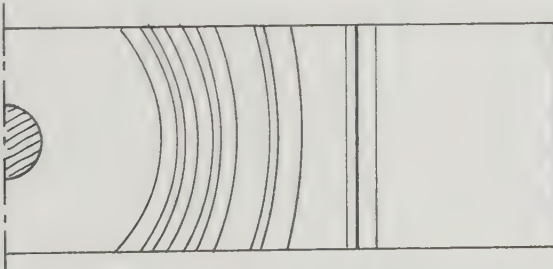


Abb. 3

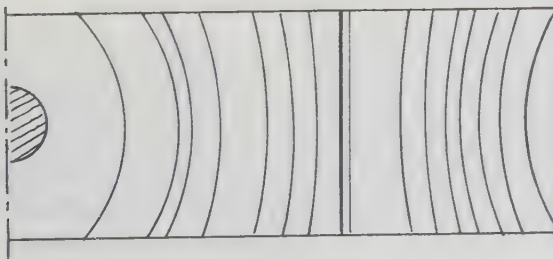


Abb. 4

d) Silikagel:

Wir verwendeten das Kieselgel für Verteilungschromatographie der Fa. Merck. Ein Präparat, dessen wässrige Suspension alkalisch reagiert ( $\text{pH} = 8.5$ ). Bekanntlich enthalten die meisten Kieselgele, je nach der Herstellungsart oberflächlich gebundene Alkali- oder Säure-Ionen. Das adsorbierte Alkali wurde durch Auswaschen mit destilliertem Wasser und anschließenden Trocknen bei  $200^{\circ}\text{C}$  entfernt. Ein so behandeltes Gel enthält noch Reste (3 - 25%) Wasser, die nicht ohne Schädigung der Struktur entfernt werden können.

e) Bleicherde:

Das von uns benützte Präparat „K 10“ der Südchemie A.G. ist ein saures Aluminiumhydrosilikat (Bentonit) vom Typ des Montmorillonits ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Diese Verbindung besitzt ein Schichtgitter, bestehend aus zwei tetraedrischen Kieselsäureebenen, die eine oktaedrische Aluminiumoxydebene einschliessen. Die Gitterkonstanten sind:  $a = 5.1$ ;  $b = 8.8$ ;  $c = 9.6 - 15.2 \text{ \AA}$ ; die Veränderlichkeit von  $c$  rührt von der Quellbarkeit des Montmorillonits her, wobei sich der Abstand der  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Netze ändert (Abb. 5). Häufig reagieren diese Präparate durch eine Säurebehandlung bei der Aufbereitung stark sauer ( $\text{pH} = 3$ ), besitzen jedoch,

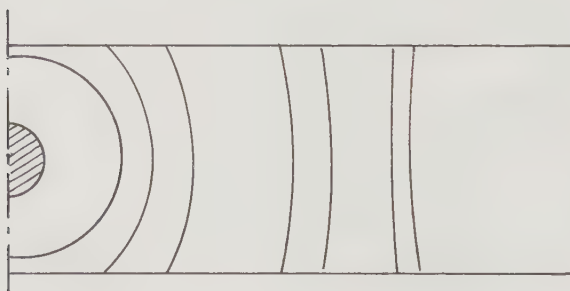


Abb. 5

wie Röntgenuntersuchungen zeigen, noch die Montmorillonitstruktur (Lit. 20). Durch die Aktivierung mit kalter Säure werden nach THOMAS, HICKEY u. STECKER (Lit. 21) nur die austauschbaren Ionen entfernt, während bei Verwendung von heisser Säure auch ein Teil des gittergebundenen Aluminiums herausgelöst wird. GLAESER (Lit. 20) konnte röntgenographisch feststellen, dass die Montmorillonitstruktur erst verschwindet, wenn durch die Säure 80% des gesamten  $\text{Al} + \text{Mg} + \text{Fe}$  — diese Ionen bilden die mittlere

Schicht im Gitter — entfernt worden sind. Das bei 800°C kalzinierte Präparat hat folgende Zusammensetzung :

|                                |           |                                |          |
|--------------------------------|-----------|--------------------------------|----------|
| Glühverlust                    | = 10.26 ‰ | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = 5.80 ‰ |
| SiO <sub>2</sub>               | = 61.91 ‰ | CaO                            | = 0.59 ‰ |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = 19.70 ‰ | MgO                            | = 2.10 ‰ |

(Bei den Angaben handelt es sich um Gew.Proz.)

f) Quarz:

Es wurde ein käufliches Quarzpulver verwendet. Ein Vergleich der Röntgenaufnahme mit solchen, die SCHWAB u. Mitarbeiter schon früher von verschiedenen Quarzarten gemacht hatten, zeigte eindeutig, dass es sich um Alpha-Quarz handelt (Abb. 6). Das Produkt wurde mit Säure behandelt, um anhaftende Verunreinigungen zu entfernen, und dann so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Sämtliche der angeführten Adsorptionsmittel wurden vor ihrer Verwendung in einer Kugelmühle fein zermahlen. Ihre durchschnittliche Korngröße betrug 0.001 mm.

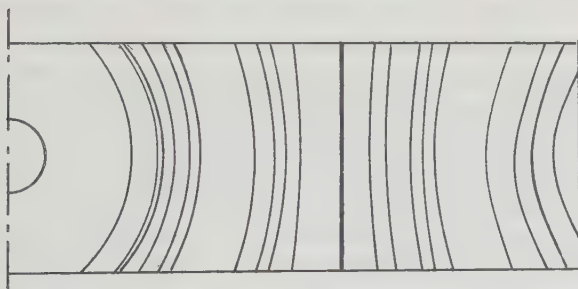


Abb. 6

Für die Aufnahmen wurde der Siemens-Kleinröntgenapparat II mit Eisen-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1.932 \text{ \AA}$ ) verwendet. Die K<sub>β</sub>-Strahlung beseitigt ein Manganfilter. Die Röhre wurde mit 30 kV und 22 mA betrieben. Die Debye-Scherrer-Kammer hatte einen Durchmesser von 57.3 mm, die Mark-Kapillaren einen von 0.5 mm. Als Aufnahmematerial wurde Perutz-S-Film benutzt, der bei den vorliegenden Präparaten Belichtungszeiten von 2 Stunden erforderte.

## 2. Adsorptive

|                                   |              |
|-----------------------------------|--------------|
| p-Nitranilin                      | (Smp. 148°C) |
| p-Nitrodimethylanilin             | ( " 163°C)   |
| p-Aminoazobenzol                  | ( " 126°C)   |
| p-Dimethylaminoazobenzol          | ( " 117°C)   |
| p-p-Tetramethyldiaminobenzophenon | ( " 173°C)   |
| Alpha-Aminoanthrachinon           | ( " 245°C)   |
| Beta-Aminoanthrachinon            | ( " 302°C)   |
| Thioindigo                        | ( " 280°C)   |

Einige dieser Substanzen sind Handelsprodukte der Firmen Merck und Riedel-Haen. Für die Überlassung der übrigen Verbindungen, die aus der Präparatensammlung des Organischen Instituts stammen, möchten wir Herrn Prof. R. Huisgen an dieser Stelle danken. Durch öftere Umkristallisation und sonstige Reinigungsverfahren wurden für diese Verbindungen durchwegs die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte erhalten.

Die Adsorption dieser Stoffe erfolgte in allen Fällen aus ihrer benzolischen Lösung. Die verschieden abgestuften Lösungen wurden mit der entsprechenden Menge Adsorbens vermischt und fest geschüttelt; Lösung und Adsorpt werden durch Absaugen getrennt, wobei zu beachten ist, dass sich über dem Adsorpt immer etwas Lösung befindet, da manche dieser Adsorptionsverbindungen sehr feuchtigkeitsempfindlich sind. Das Adsorpt wird nun lösungsmittelfeucht in den Probenteller eingepresst und im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluss vollkommen trocken gesaugt. Durch luftdichtes Abdecken der Probe mit einem dünnen Quarzglasblättchen konnten zersetzungsbedingende Feuchtigkeitsspuren ausgeschaltet werden. Da die Grösse der adsorbierenden Oberfläche nicht bekannt ist, und somit die wirkliche Oberflächenkonzentration nicht festgestellt werden kann, bestimmten wir als proportionale Grösse die pro 1 Gramm Adsorbens festgehaltene Menge der Substanz. Sie wurde gravimetrisch aus der Differenz der Anfangskonzentration der Lösung und der nach erfolgter Adsorption vorhandenen Endkonzentration bestimmt.

## 3. Lösungsmittel

Als Lösungsmittel wurde von uns bei allen Versuchen Benzol verwendet. Zur Reinigung benutzten wir ein von PESTEMER (Lit. 22) angegebenes Verfahren. Benzol wird über wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  destilliert, mit Wasser gewaschen, anschliessend über  $\text{HgO}$  und Essigsäure 2 Stunden am Rückfluss gekocht, wieder mit Wasser gewaschen, mit wässriger KOH geschüttelt, abgetrennt, längere Zeit mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, nochmals mit wässriger KOH gewaschen, abgetrennt und über Natrium rektifiziert. Das so gereinigte Lösungsmittel war bis  $2700 \text{ \AA}$  lichtdurchlässig.

### Messmethode

Zur Aufnahme der Reflexionsspektren benutzten wir eine lichtelektrische Messmethode. Als Spektralphotometer diente das Gerät PMQII der Firma Karl Zeiss Oberkochen mit Quarzoptik und einer Dispersion von ca.  $15 \text{ \AA}/\text{mm}$  bei  $2000 \text{ \AA}$  und ca.  $200 \text{ \AA}/\text{mm}$  bei  $4000 \text{ \AA}$ , als Strahlungsquelle eine Glühlampe, als Empfänger ein RCA-Elektronenvervielfacher des Typs IP28 bzw. eine Photozelle für den langwelligen Spektralbereich.

Die Messung als solche verläuft analog den Absorptionsmessungen in Lösungen, jedoch müssen die geometrischen Spaltbreiten der Ein- und Austrittsspalte grösser gewählt werden, um die gleiche Empfindlichkeit zu erreichen. Das bedeutet, dass auch die effektive spektrale Bandbreite  $\Delta\lambda$ , die ein Mass für die spektrale Reinheit des den Monochromator verlassenden Lichtes ist, grösser werden wird. Zur Kennzeichnung dieser Grösse wird die Halbwertsbreite der spektralen Durchlässigkeitskurve des Monochromators angegeben. Der Zusammenhang zwischen Bandbreite und geometrischer Spaltbreite  $s$  ist folgender:

$$\Delta\lambda = s \cdot \frac{d\lambda}{ds}$$

Die Grösse  $\frac{d\lambda}{ds}$  ist der reziproke Wert der linearen Dispersion. Die maximale Bandbreite betrug bei höchster Empfindlichkeitsstufe — das neue Gerät besitzt eine Zusatzverstärkung — und Verwendung einer Glühlampe als Strahlungsquelle nie mehr als  $10 \text{ \AA}$ . Dieser Wert wurde etwa im Gebiet um  $4000 \text{ \AA}$  erreicht und lag im langwelligen Spektralgebiet, wie folgende Tabelle zeigt, weit darunter.

$$\text{bei } 5700 \text{ \AA} = 4,6 \text{ \AA}$$

$$\text{bei } 4500 \text{ \AA} = 7,0 \text{ \AA}$$

$$\text{bei } 5000 \text{ \AA} = 6,0 \text{ \AA}$$

$$\text{bei } 4000 \text{ \AA} = 9,4 \text{ \AA}$$

Der Remissionsansatz, der aus einer Halterung für zwei Probenteller besteht, ist etwa  $15 \text{ cm}$  vom Eintrittspalt des Monochromators entfernt mit der optischen Bank verschraubt. Durch Schwenkung dieser Vorrichtung um  $90^\circ$  werden abwechselnd Vergleichsstandard oder Adsorpt in den Strahlengang gebracht. Als Lichtquelle dient eine netzstabilisierte  $30 \text{ Watt}$ -Handleuchte deren fokussierte Strahlung unter einem Winkel von  $30^\circ$  auf eine dieser senkrecht stehenden Pulveroberflächen trifft. Von hier aus gelangt der in Richtung des Einfallslotes reflektierte Anteil des Lichtes auf den Eintrittspalt des Monochromators.

Die Gesamtreflexion setzt sich aus einem „regulären“ und einem „diffusen“ Anteil zusammen (Lit. 23), wobei man unter der regulären Reflexion  $R$  die ein-

malige Spiegelung an einer ebenen Fläche versteht. Sie wird im Falle senkrechter Inzidenz durch die Fresnelsche Gleichung

$$R_{\text{reg.}} = \frac{I_{\text{refl.}}}{I_{\text{einf.}}} = \frac{(n - 1)^2 + n^2 k^2}{(n + 1)^2 + n^2 k^2}$$

beschrieben, und hängt sowohl vom Brechungsindex  $n$  wie auch vom Absorptionskoeffizienten  $k$  des Stoffes ab. Als diffuse Reflexion bezeichnet man das Eindringen des Lichtes in tiefere Schichten des Pulvers. Im einfachsten Fall, der vollkommen diffusen Reflexion von paralleler monochromatischer Strahlung, ist die reflektierte Lichtstärke nach dem Cosinusetz

$$I = k^* \cdot \cos b \cdot \cos a,$$

wobei  $b$  der Einfallswinkel und  $a$  der Reflexionswinkel ist. Die Erfahrung zeigte, dass bei matten Oberflächen von  $\text{BaSO}_4$  oder  $\text{MgO}$  das Cosinusetz nur im beschränkten Winkelbereich von  $a$  und  $b$  gilt. Es gibt also eine vollkommen diffuse Reflexion ebensowenig wie vollkommen regulär reflektierende Spiegel. WRIGHT konnte nachweisen, dass bei gepressten Pulvern (Teilchengrösse = 0.002 mm) für konstanten Einfallswinkel  $b$  das Cosinusetz gilt, bei konstantem Reflexionswinkel  $a$  die Stärke des reflektierten Lichtes dem Cosinus von  $b$  nicht proportional ist. Im allgemeinen findet man das Cosinusetz für  $a + b$  kleiner als  $45^\circ$  innerhalb der Messgenauigkeit photometrischer Methoden erfüllt.

Man geht von der Vorstellung aus, dass die matte Oberfläche eines diffus reflektierenden Körpers aus einer grossen Zahl kleiner regulär reflektierender Flächen zusammengesetzt ist, die unter allen möglichen Winkeln gegen die makroskopische Oberfläche geneigt sind. Der von diesen Spiegeln regulär reflektierten Strahlung der Intensität  $I'$  überlagert sich eine weitere der Stärke  $I''$ , die nach dem Eindringen in tiefere Schichten durch Zerstreuung wieder an die Oberfläche gelangt. Zur Berechnung von  $I''$  wird die strenge Gültigkeit des Cosinusetzes vorausgesetzt. Die Grösse von  $I'$  hängt nach den Fresnelschen Formeln von den Winkeln  $a$  und  $b$ , dem Brechungsindex des Stoffes und ausserdem von der wahrscheinlichsten Verteilung der Elementarspiegel über die verschiedenen Richtungen ab. Arbeitet man mit kontinuierlicher Strahlung und zeigt der Stoff selektive Absorption, so wird die reflektierte Strahlung und damit die Konstante  $k^*$  des Cosinusetzes von der Wellenlänge abhängig, und zwar gilt das sowohl für den regulär wie auch für den diffus reflektierten Anteil. Da der Brechungsindex im Bereich der Absorptionsbanden infolge der anormalen Dispersion extreme Werte annimmt, ändert sich dort auch die reguläre Reflexion  $I'$  nach dem Fresnel-Beerschen Gesetz sehr stark, so dass die spektrale Intensitätsverteilung der

reflektierten Strahlung von der Intensitätsverteilung der einfallenden Strahlung abweicht. Bei schwach absorbierenden Stoffen kann man durch sehr feines Pulverisieren erreichen, dass der störende Einfluss der regulären Reflexion praktisch ausgeschaltet und der diffuse Anteil der Reflexion allein gemessen wird. Für diesen Fall findet KORTÜM (Lit. 24), dass die zuerst von SCHUSTER (Lit. 25) und später von KUBELKA u. MUNK (Lit. 26) für die diffusen Reflexionsphänomene in lichtstreuenden Schichten abgeleitete Beziehung

$$f(R_{\text{diff.}}) \equiv \frac{(1 - R_{\text{diff.}})^2}{2 R_{\text{diff.}}} = \text{prop. } k = \frac{k}{S}$$

dem molaren Extinktionskoeffizienten genau proportional ist. Dabei ist

$$R_{\text{diff.}} = \frac{I_{\text{refl. X}}}{I_{\text{refl. Stand.}}}$$

das auf einen nichtabsorbierenden Standard bezogene relative spektrale diffuse Reflexionsvermögen,  $k$  der durch das Lambert'sche Gesetz

$$\log \frac{I_0}{I} = k \cdot s$$

definierte Absorptionskoeffizient und  $S$  der wellenlängenunabhängige Streukoeffizient des untersuchten Stoffes  $X$ .

Führt man an Stelle von  $k$  den üblichen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  ein, so erhält man

$$f(R_{\text{diff.}}) \equiv \frac{(1 - R_{\text{diff.}})^2}{2 R_{\text{diff.}}} = \frac{\epsilon \cdot c}{0.4343 \cdot S} = \text{prop. } \epsilon ,$$

oder logarithmiert

$$\log f(R) + \log \epsilon + \log c + \text{const.}$$

Für stark absorbierende Stoffe gilt diese Beziehung nicht, weil es auch durch feinstes Pulverisieren nicht gelingt, den Anteil der regulären Reflexion, der nach der Fresnelschen Gleichung im Bereich der Absorptionsbanden sehr beträchtlich ist, genügend auszuschalten. In neueren Arbeiten (Lit. 24, 27) konnte KORTÜM zeigen, dass man entweder durch Mischkristallbildung des stark absorbierenden Stoffes mit einer nichtabsorbierenden Verbindung oder, wenn dieses Verfahren nicht anwendbar ist, durch Mischen des zu untersuchenden Stoffes mit einem geeigneten, nichtabsorbierenden Vergleichsstandard (z.B.  $\text{MgO}$ ),

den regulären Anteil der Reflexion so verringern kann, dass er praktisch zu vernachlässigen ist. Beide Fälle laufen auf eine Verdünnung der Licht absorbierenden Komponente hinaus.

Als Vergleichsstandard verwandten wir das handelsübliche Magnesiumoxyd p. a. von Merck, das in einer Kugelschwingmühle mit Achateinsatz fein pulverisiert wurde. Die mittlere Korngrösse wurde mit einem Messmikroskop bestimmt und betrug etwa 0.001 mm.

Um reproduzierbare matte Oberflächen zu erhalten, benützten wir eine von Zeiss konstruierte Pulvereinfüllvorrichtung. Bei Auswechslung des Vergleichsstandards wie auch des Adsorpts gegen eine jeweils neue Füllung ergab sich für die Extinktion eine Reproduzierbarkeit von 1%.

## Messergebnisse

Um die „typische Farbkurve“ eines stark absorbierenden Farbstoffs zu erhalten, ist es notwendig, die reguläre Reflexion so stark zu verringern, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann. Dies erreicht man u.a. durch inniges Vermischen des farbigen Körpers mit einem indifferenten farblosen Pulver. Dieser rein mechanische Verdünnungseffekt bedingt eine grössere Differenziertheit der Farbkurve, d.h. die Extinktionswerte der Bandenmaxima und Minima sind weiter auseinander gezogen, wodurch eine grosse Ähnlichkeit mit dem Durchsichtsspektrum des entsprechenden Stoffes entsteht. Besitzt der Weissstandard wie in unserem Falle zusätzlich noch gute Adsorptionseigenschaften, so können diese Ursache für weitere Veränderungen des Farbstoffspektrums sein. Da wir uns nun die Aufgabe gestellt hatten, aus der Veränderung der Spektren auf die Art der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Substrat zu schliessen, benötigten wir als Bezugssystem einen Weissstandard, der einerseits den Anteil der regulären Reflexion (dieser hängt von der statistischen Verteilung des Farbstoffs im Lösungsmittel ab) innerhalb der Fehlergrenze der Messmethode halten kann, und andererseits chemisch so indifferent ist, dass keine stärkere Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv eintritt. Hierfür schien uns der Quarz geeignet, denn ein Vergleich der Farbkurven zwischen einem unverdünnten schwach gefärbten Stoff — bei diesem kann man die reguläre Reflexion durch sehr feines Pulverisieren ausschalten — und einer mit Quarzpulver vermischten Probe desselben Stoffes zeigt, dass die beiden Absorptionsspektren in Lage und Form übereinstimmen.

Da es möglich ist, dass ein Bandenmaximum durch die Anwesenheit eines anderen verdeckt oder verschoben wird, waren wir bemüht, eine allgemeine und willkürfreie Auswertungsmethode anzuwenden. Zu diesem Zwecke stellten wir jede Bande durch eine Gauss'sche Glockenkurve der Gleichung

$$E = E_{\max} \cdot 10^{-h^2 (\lambda - \lambda_{\max})^2}$$

dar, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge in Angström,  $\lambda_{\max}$  diejenige des Maximums, und  $h$  der reziproke Wert der „Zehntelwertsbreite“ ist, d.h. des Spektralbereichs in Angström, innerhalb dessen die Extinktion von ihrem Maximalwert beiderseitig auf den zehnten Teil herabsinkt.

Abb. 7 zeigt die Absorptionskurven von p-Dimethylaminoazobenzol nach der Absorption auf Silikagel, Quarzpulver und Bentonit. Die Lage der Absorptionsmaxima von Kurve 1 (Silikagel) und K. 2 (Quarz) stimmt mit K. 6, welche die feingepulverte reine Verbindung zeigt, gut überein (4 500 Å).

Berücksichtigt man noch die Ähnlichkeit in Gestalt und Breite dieser drei Banden, so kommt man zu dem Schluss, dass sowohl lufttrockenes Silikagel, wie auch Quarzpulver keine starken Oberflächen-Bindungskräfte auf das Adsorptiv ausüben. Es handelt sich hier also um ein mechanisches Gemenge, bei dem ausschliesslich der verzerrende Einfluss der regulären Reflexion ausgeschaltet wird. Das Adsorpt besitzt auch äusserlich die gelbe Farbe der feingepulverten reinen Farbbase. Anders liegt der Fall, wenn man Silikagel bei 200°C scharf trocknet. Dadurch wird das oberflächlich adsorbierte Wasser entfernt, und die somit freigewordenen Bindungskräfte, deren Ursache in der Dipolnatur des Adsorbens zu suchen sind, vermögen das organische Dipolmolekül so stark zu binden, dass sich dessen Elektronenaufbau ändert. K. 3 zeigt die Adsorptionsbande dieses Adsorpts, dessen Maximum bei 5100 Å liegt. Das Trocknen bewirkt also eine Horizontalverschiebung um 600 Å nach längeren Wellen. Äusserlich tritt eine Farbveränderung von Gelb nach Rot ein, die zu der Annahme berechtigt, dass sich auf der Silikageloberfläche Farbsalze gebildet haben. Zum Vergleich behandelten wir deshalb das gelbe Adsorpt von K. 1 mit gasförmigen HCl. Auf der Oberfläche des lufttrocknen Silikagels bildete sich sofort das rote Kation des Azofarbstoffs, dessen Absorptionsspektrum K. 4 zeigt. Das Maximum dieser Bande liegt ebenfalls bei 5100 Å. Ausser der Rotverschiebung um 600 Å tritt ferner noch eine Extinktionserhöhung der Bande ein. Fasst man ganz allgemein die Extinktionshöhe als Mass für die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem Energiezustand in einen anderen auf, so kann man annehmen, dass bei K. 4 sämtliche oberflächlich adsorbierten Farbstoffmoleküle durch HCl in das entsprechende Farbsalz übergeführt wurden, während bei K. 3 nur ein Teil der Farbstoffmoleküle im kationischen Zustand vorliegt. Dies führt zu der Annahme, dass nur gewisse Stellen der stark getrockneten Oberfläche des Silikagels von K. 3 die Eigenschaft besitzen, die Farbbase so stark zu polarisieren. Der Rest der adsorbierten Moleküle liegt folglich im unveränderten Grundzustand der gelben Farbbase vor, was zu einer Überlagerung der beiden Spektren führt, die sich in einer Verflachung der Bande und einer Verschiebung des Minimums von 3800 Å von K. 4 nach 3600 Å bei K. 3 anzeigt.

K. 5 zeigt die Farbkurve von Dimethylaminoazobenzol, das aus benzolischer Lösung an Bentonit adsorbiert wurde. Der Schwerpunkt des Maximums liegt bei 5200 Å, der des Minimums bei 4000 Å. Auch in diesem Falle fand auf der Oberfläche des Adsorbens die Ausbildung des Farbsalzes statt. Man nimmt an, dass die für die Adsorption verantwortlichen Plätze solche von saurem Charakter sind, und diskutiert im wesentlichen, ob diese Kieselsäure-Tonerde-Verbindungen als eine Brönstedtsäure (bei der die katalytischen Eigenschaften auf Protonen zurückgehen) oder als Lewissäure (bei der die Atome einen Elektronenmangel haben) aufzufassen sind (Lit. 28). Die Entstehung dieser sauren Zentren stellt

man sich allgemein so vor, dass ein isomorpher Ersatz des vierfach koordinierten Siliziums durch dreifach koordiniertes Aluminium im Quarzgitter stattgefunden hat. Nach TAMELE (Lit. 29) hat in einer solchen Struktur das Aluminium die Tendenz, ein Elektronenpaar in Abwesenheit von Wasser aufzunehmen und so eine Lewisäure, in Gegenwart von Wasser dagegen eine Brönstedsäure zu bilden. Auf Grund unserer Versuchsbedingungen konnte es sich bei unserem Verbindungstyp nur um Brönstedsäuren handeln, woraus folgt, dass die Farbreaktionen das Ergebnis eines Protonenüberganges sind.

Aluminiumoxyd allein besitzt zwar keine sauren Eigenschaften, kann aber, wie unsere Versuche zeigen, trotzdem ähnliche Farbveränderungen hervorbringen.

In Abb. 7a zeigen K. 7 u. 8 die Spektren von Dimethylaminoazobenzol auf lufttrockenem und bei 200°C getrocknetem Gamma-Aluminiumoxyd. Der Schwerpunkt des Bandenmaximums liegt beide Male bei 4300 Å. Durch Trocknen von Gamma-Aluminiumoxyd, das in seiner reinsten stöchiometrischen Form der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht, bei einer bestimmten Temperatur und einem gegebenen Wasserdampfdruck erhält man nach de BOER (Lit. 30) eine Oberfläche, die aus gleichen Mengen O-Atomen (Ionen) und OH-Gruppen besteht. Dieser Zustand wird z.B. bei 184°C und einem Wasserdampfdruck von 4,57 mm erreicht. Während die Hauptmasse des Oxyds noch der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht, kann man der Oberflächenschicht die Formel  $-\text{AlO}(\text{OH})$  zuordnen. Erhitzen auf höhere Temperatur verursacht einen weiteren Verlust an OH-Gruppen, die durch Wasserabspaltung in O-Atome (Ionen) übergeführt werden. Es ist zweifelhaft, ob wasserfreies Gamma-Aluminiumoxyd dargestellt werden kann, da man das Wasser als Stabilisierungsfaktor für die Spinellstruktur betrachtet, die sich bei Abwesenheit desselben in die Alpha-Form umlagert.

Es tritt bei K. 8 der stärkeren Entwässerung der Oberfläche entsprechend eine mengenmässig grössere Adsorption des Farbstoffs auf, die sich in einer Erhöhung der Extinktion anzeigt. (Die benzolische Lösung, aus der die Adsorption an die beiden Oxyde erfolgte, besass in beiden Fällen die gleiche Konzentration.) Die Lage der Bande ist vergleichbar mit der von K. 1 und 2 auf Abb. 7; folglich liegt auch hier der Farbstoff im Grundzustand vor. Das Adsorpt besitzt in beiden Fällen die gelbe Farbe der organischen Base.

Erhitzt man Gamma-Aluminiumoxyd auf 900°C, so adsorbiert es den Azofarbstoff mit roter Farbe. Das Spektrum davon (K. 11) besitzt ein Maximum bei 5300 Å und ein Minimum bei 4000 Å. De BOER gibt in einer seiner Arbeiten (Lit. 30) an, dass diese Färbung verschieden von der ist, wie sie bei protonenaktiven Verbindungen auftritt. Wir adsorbierten deshalb zum Vergleich den Farbstoff auf ein mit Salzsäure behandeltes Aluminiumoxyd. Die beiden Extremwerte von K. 12 liegen innerhalb der Messgenauigkeit bei den gleichen Wellenlängen.

Der Extinktionsunterschied der beiden Adsorpte beruht hauptsächlich auf ihren verschiedenen mittleren Teilchendurchmessern, die sich durch das Glühen des einen Oxydes ergeben. Es liegt der Gedanke nahe, dass die Farbentwicklung nur auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen zustande kommt, die durch Erhitzen eine grössere Anzahl von OH-Gruppen verloren haben. Schon die Luftfeuchtigkeit genügt, die rote Farbe zum Verschwinden zu bringen. Demnach musste hochgeglühtes Alpha-Aluminiumoxyd, das keine OH-Gruppen mehr besitzt, zu noch intensiveren Farberscheinungen führen. Wie K. 9 zeigt, ist das auch der Fall; das Maximum der Bande liegt bei 5300 Å. Dieses Adsorpt ist im Vergleich zu den anderen etwas luftbeständiger. K. 10 stellt das Spektrum der gleichen Adsorptionsverbindung nach Entfärbung durch Azetondampf (die Farbe schlägt augenblicklich nach Gelb um) und anschliessender Behandlung mit gasförmigen HCl dar. Dabei bildet sich auf der Aluminiumoxyd-Oberfläche das Salz des p-Dimethylaminoazobenzols. Das Maximum liegt bei 5200 Å, das Minimum bei 4000 Å. Bei genauer Betrachtung von K. 9 kann man am absteigenden kurzwelligen Ast der Bande einen Höcker beobachten. Es lässt sich an die Kurve eine Tangente anlegen, die etwa bei 4400 Å und 3700 Å berührt. Sowohl die Lage des Maximums wie auch die Breite der Bande ist ähnlich der von K. 7. Somit entspricht dieser Höcker dem unverändert gebliebenen Anteil des Farbstoffs im Adsorpt. Das Fehlen dieses Teils der adsorbierten Moleküle im polarisierten Zustand, macht sich in einer Erniedrigung der Extinktion von K. 9 bemerkbar. Die Überlagerung mit dieser Teilbande dürfte auch der Grund für die Horizontalverschiebung des Minimums von 4000 Å nach 3600 Å sein. Bemerkenswert ist ferner noch bei Verwendung von Alpha-Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel die Schärfe und Differenziertheit der Absorptionsbande. Sowohl bei getrocknetem Silikagel, Bentonit, saurem Gamma-Aluminiumoxyd wie auch bei getrocknetem Gamma-Aluminiumoxyd (900°C) tritt zwar die charakteristische Verschiebung der Absorptionsbanden nach längeren Wellen ein, jedoch ist ihre Breite stets grösser als die des adsorbierten Farbsalzes, was zu einer Verflachung der jeweiligen Spektren führt. Als Ursache dafür könnte man einerseits die bereits erwähnte Überlagerung der Spektren von Grundzustand und angeregten Zustand anführen, da diese aber auch bei der Adsorption an Alpha-Aluminiumoxyd auftritt, kann andererseits nur das Vorhandensein von OH-Gruppen die Verflachung dieser Spektren bedingen.

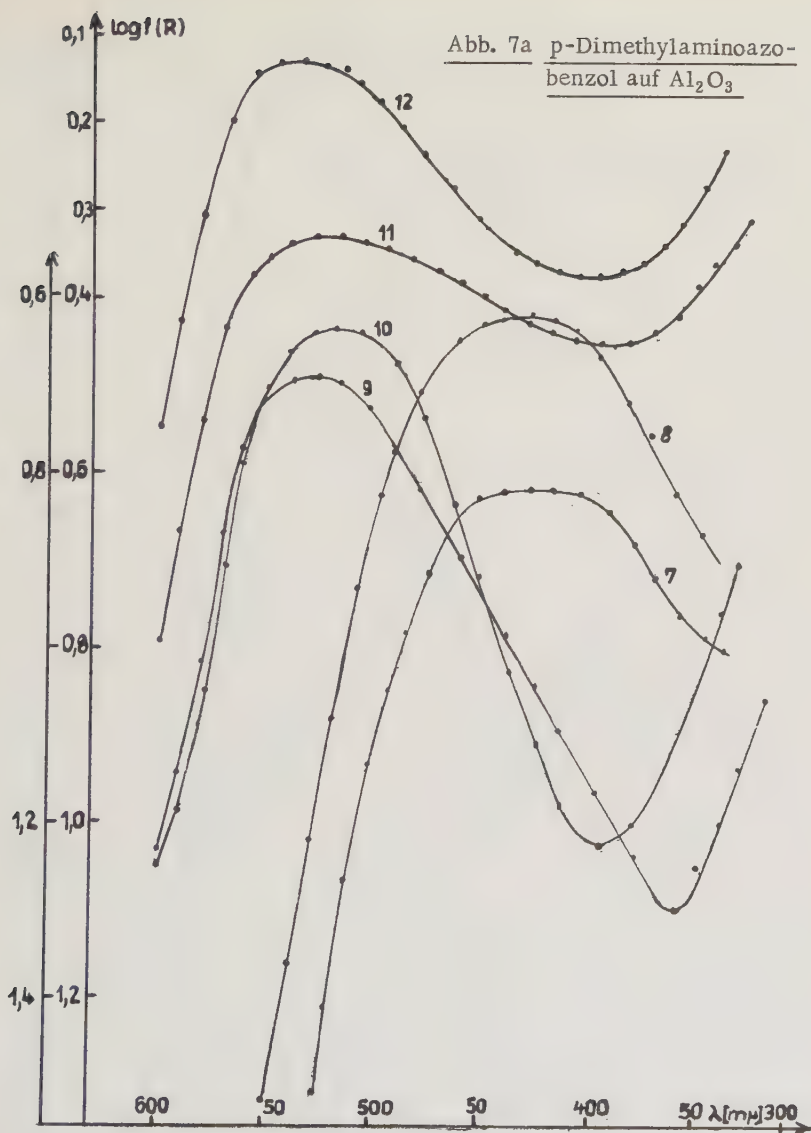
Analoge Versuche führten wir mit dem schwächer basischen p-Aminoazobenzol durch. K. 1 von Abb. 8 zeigt die Absorptionsbande dieser Verbindung auf lufttrockenem Silikagel. Sie besitzt zwei Maxima, von denen das langwelligere, als deutliche Inflexion erkennbar, bei einem berechneten Wert von 4500 Å liegt, während das kurzwellige seinen Extremwert bei 3650 Å erreicht. Behandelt man das gelbe Adsorpt mit gasförmigen HCl, so erhält man ein Spektrum das K. 4 entspricht. Das entstandene rote Farbsalz des p-Aminoazobenzols, dessen kurz-

Abb. 7 p-Dimethylaminoazobenzol  
auf Silikagel und Bentonit

The graph displays six curves (1-6) representing the distribution of p-Dimethylaminoazobenzol on Silicagel and Bentonit. The y-axis is labeled  $\log f(R)$  and ranges from -1.1 to 0.2. The x-axis is labeled  $\lambda [m\mu]$  and ranges from 600 to 300. Curve 1 shows a broad peak around 550 mμ. Curve 2 shows a broad peak around 450 mμ. Curve 3 shows a broad peak around 500 mμ. Curve 4 shows a broad peak around 450 mμ. Curve 5 shows a broad peak around 450 mμ. Curve 6 shows a broad peak around 450 mμ.

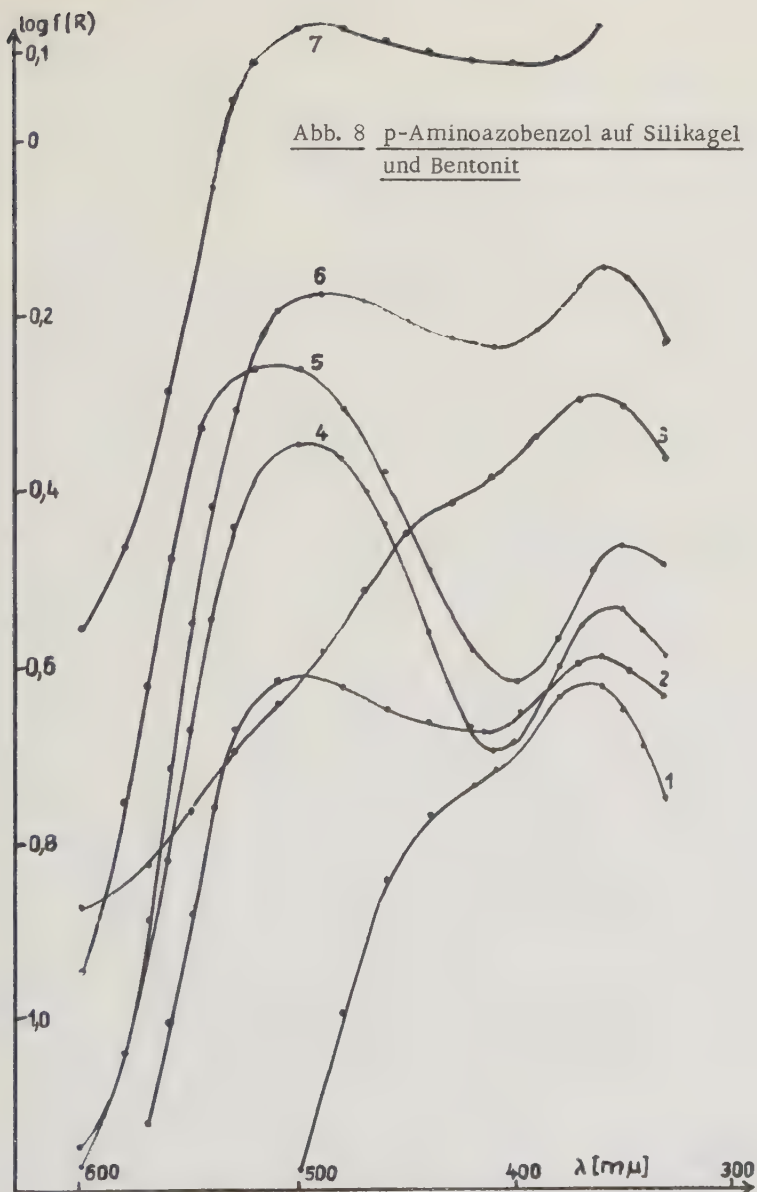
|          |         |                          |         |                                   |
|----------|---------|--------------------------|---------|-----------------------------------|
| Kurve 1: | 0.25 mg | p-Dimethylaminoazobenzol | pro 1 g | Silikagel (lufttrocken)           |
| Kurve 2: | 0.54 mg | "                        | "       | Quarzpulver                       |
| Kurve 3: | 0.25 mg | "                        | "       | Silikagel bei 200°C<br>getrocknet |
| Kurve 4: | 0.25 mg | "                        | "       | Silikagel + gasf. HCl             |
| Kurve 5: | 0.5 mg  | "                        |         | Bentonit                          |
| Kurve 6: | Reines  | "                        |         |                                   |





- |           |                                          |                                                        |
|-----------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Kurve 7:  | 0.25 mg p-Dimethylaminoazobenzol pro 1 g | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (lufttrocken)         |
| Kurve 8:  | 0.42 mg                                  | " γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b. 200° C g.        |
| Kurve 9:  | 0.15 mg                                  | " α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b. 1300° C g.       |
| Kurve 10: | 0.15 mg                                  | " α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + gasf. HCl         |
| Kurve 11: | 0.2 mg                                   | " γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> b. 900° C g.        |
| Kurve 12: | 0.2 mg                                   | " γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m. HCl umgestellt) |





- Kurve 1: 0.2 mg p-Aminoazobenzol pro 1 g Silikagel (lufttrocken)  
 Kurve 2: 0.2 mg " " " + 4% Benzoesäure  
 Kurve 3: 1.0 mg " " α-Quarz  
 Kurve 4: 0.2 mg " " Silikagel + gasf. HCl  
 Kurve 5: 0.5 mg " " Bentonit  
 Kurve 6: 2.5 mg " " Silikagel (bei 200°C getrockn.)  
 Kurve 7: Reines "



Tab. 1 Optische Konstanten von p-Dimethylaminoazobenzol auf Silikagel,  
Quarz, Bentonit und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

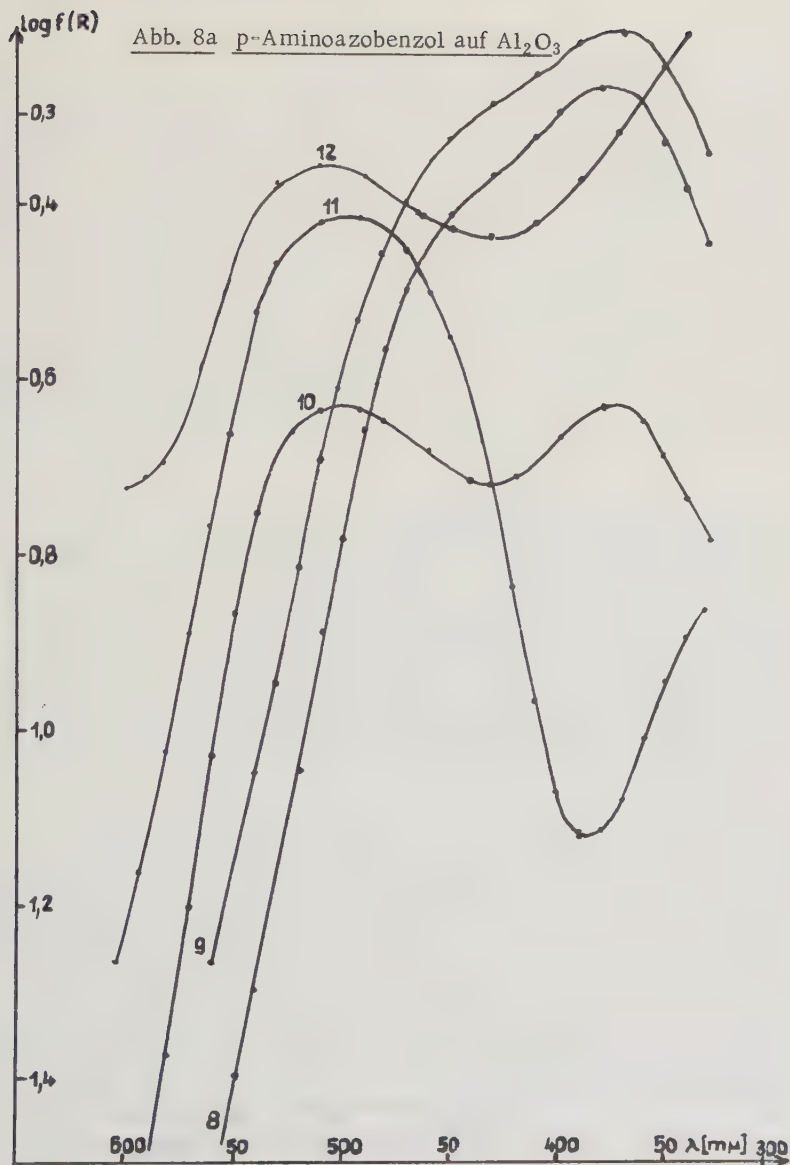
| Nr. | Art des Adsorpt                                               | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_{\text{max}}$ | Bemerkungen |
|-----|---------------------------------------------------------------|------------------------|------------------|-------------|
|     | Reines Dimethylaminoazobenzol                                 | 4 500                  | 1.505            | rot         |
|     | 0.54 mg/1 g $\alpha$ -Quarz                                   | 4 500                  | 0.334            | gelb        |
| 1   | 0.25 mg/1 g Silikagel (lufttrocken)                           | 4 500                  | 0.262            | gelb        |
| 2   | 0.25 mg/1 g Silikagel + HCl                                   | 5 100                  | 0.425            | rot         |
| 3   | 0.25 mg/1 g Silikagel b. 200°C getr.                          | 5 100                  | 0.282            | rot         |
| 1   | 0.25 mg/1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (lufttrocken)  | 4 250                  | 0.152            | gelb        |
| 2   | 0.42 mg/1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ b. 200°C getr. | 4 300                  | 0.239            | orange      |
| 3   | 0.2 mg /1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ b. 900°C getr. | 5 200                  | 0.466            | rot         |
| 4   | 0.2 mg /1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ sauer          | 5 300                  | 0.740            | rot         |
| 5   | 0.15 mg/1 g $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$                | 5 250                  | 0.203            | rot         |
| 6   | 0.15 mg/1 g $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ + HCl          | 5 200                  | 0.228            | rot         |
|     | 0.50 mg/1 g Bentonit b. 200°C getr.                           | 5 200                  | 0.510            | rot         |

welliges Maximum sich der Lage nach nicht wesentlich verändert hat, besitzt ein langwelliges Maximum, das sich gegenüber dem von K. 1 um  $850 \text{ \AA}$  nach dem Roten hin verschoben und stark erhöht hat. Ein Vergleich mit K. 6, die das Spektrum von Aminoazobenzol auf Silikagel, das bei  $200^\circ\text{C}$  getrocknet wurde, darstellt, zeigt sowohl eine gute Übereinstimmung in der Lage der beiden Maxima wie auch in der des Minimums. Auffallend ist jedoch, dass die langwellige Bande im Vergleich zu der des Farbsalzes eine viel zu kleine Extinktion besitzt. Derselbe Befund wurde erhalten, (K. 2) als wir einen Teil des lufttrockenen Silikageladsorptes (K. 1) mit 4proz. Benzoesäurelösung behandelten. Da die Adsorpte, die den beiden Farbkurven 2 und 4 entsprechen, eine völlig gleiche Oberflächenkonzentration der Farbbase besitzen, kann der Extinktionsunterschied der langwelligen Bande nur durch die verschiedene Stärke der verwandten Säuren erklärt werden, d.h. die grössere Tendenz der stärkeren Säure, ein Proton abzuspalten, erhöht die Übergangswahrscheinlichkeit der Farbbase in den kationischen Zustand, während die schwächere Säure nur einen Teil der adsorbierten Farbbase in den entsprechenden Zustand umzuwandeln vermag.

Die Farbkurve 6 des getrockneten Silikagels besitzt eine so gute Übereinstimmung mit K. 2, dass es sich in beiden Fällen um eine ähnliche Elektronenstruktur des lichtabsorbierenden Moleküls handeln muss. Ob jedoch bei Silikagel der Farbwechsel durch einen Protonenübergang zustande kommt, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Das Fehlen von OH-Gruppen im Falle von Quarz und das Ausbleiben einer Farbreaktion deutet auf eine gewisse aktive Rolle des Wasserstoffs bei der Farbveränderung an Silikagel hin.

Wie K. 3 zeigt, sind die Sauerstoffatome der Quarzoberfläche nicht imstande, bei p-Aminoazobenzol eine Farbveränderung zu erzeugen. Die Lage der Maxima bei  $3600 \text{ \AA}$  und  $4500 \text{ \AA}$  stimmen gut mit denen von Farbkurve 1 überein. Es liegt also auch hier hauptsächlich ein Verdünnungseffekt durch das Adsorptionsmittel vor.

Für die Adsorption auf Bentonit gilt im wesentlichen das gleiche, was wir schon weiter vorne für die methylierte Verbindung gesagt haben. Bemerkenswert am Reflexionsspektrum des reinen Stoffes (Lit. 7) ist, dass die langwellige Absorptionsbande weiter im Roten liegt ( $4900 \text{ \AA}$ ) als die analoge Bande der Dimethylaminoverbindung ( $4500 \text{ \AA}$ ), während im gelösten Zustand gerade der umgekehrte Fall vorliegt. Berücksichtigt man ferner den ähnlichen Kurvenverlauf mit K. 6 — speziell die beiden Maxima stimmen in Lage und Breite gut überein — so könnte man vielleicht daraus folgern, dass bereits in der reinen unverdünnten Verbindung durch eine wechselseitige Beeinflussung der elektrischen Felder die Farbstoffmoleküle im teilweise polarisierten Zustand vorliegen; durch die Verdünnung von lufttrockenem Silikagel und Quarz würde dieser Effekt dann aufgehoben.



- Kurve 8: 1.5 mg p-Aminoazobenzol pro 1 g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (lufttrocken)  
 Kurve 9: 2,4 mg " " " (bei 200° C getrockn.)  
 Kurve 10: 1.5 mg " "  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   
 Kurve 11: 1.5 mg " " " + gasf. HCl  
 Kurve 12: 1.5 mg " "  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (sauer)



Die Farbkurven 8 und 9 auf Abb. 8a entsprechen den Adsorpten von p-Aminoazobenzol auf lufttrockenem und bei 200°C getrockneten Gamma-Aluminiumoxyd. Ausser der Tatsache, dass das getrocknete Produkt etwas mehr aus der benzolischen Lösung adsorbiert als das lufttrockene Oxyd, ist der Adsorptionstyp im grossen und ganzen der nämliche wie bei lufttrockenem Silikagel oder Quarz. Die Farbkurve 11 erhält man durch Ansäuern des Adsorpts von Aminoazobenzol auf Alpha-Aluminiumoxyd (Kurve 10). Bei dieser Salzbildung wächst das langwellige Maximum auf ungefähr den doppelten Extinktionswert an, während das kurzwellige vollkommen verschwindet. Nimmt man an, dass sämtliche der adsorbierten Moleküle in das entsprechende Farbsalz übergeführt werden, so folgt daraus, dass auf der Oberfläche von Alpha-Aluminiumoxyd (K. 10) ungefähr die Hälfte der adsorbierten Farbbasis im polarisierten und die andere im Grundzustand vorliegt.

K. 12 ist das Absorptionsspektrum von p-Aminoazobenzol auf saurem Gamma-Aluminiumoxyd. Auffallend ist die starke Verflachung der Farbkurve. Sie deutet auf eine Beeinflussung der Termübergänge im farberzeugenden Molekül durch die elektrischen Felder der Nachbarmoleküle hin. Als solche kommen bei sauren Oxyden hauptsächlich die OH-Gruppen der Oberfläche und das Säureanion in Frage. Man hat sich nämlich die Oberfläche eines sauren Oxyds nach de BOER (Lit. 31) so vorzustellen, dass sich das Proton der Säure an ein freies Elektronenpaar des Hydroxylsauerstoffs anlagert und eine Oxoniumstruktur bildet, während das Säureanion in der Nachbarschaft der positiven Ladung gebunden ist.

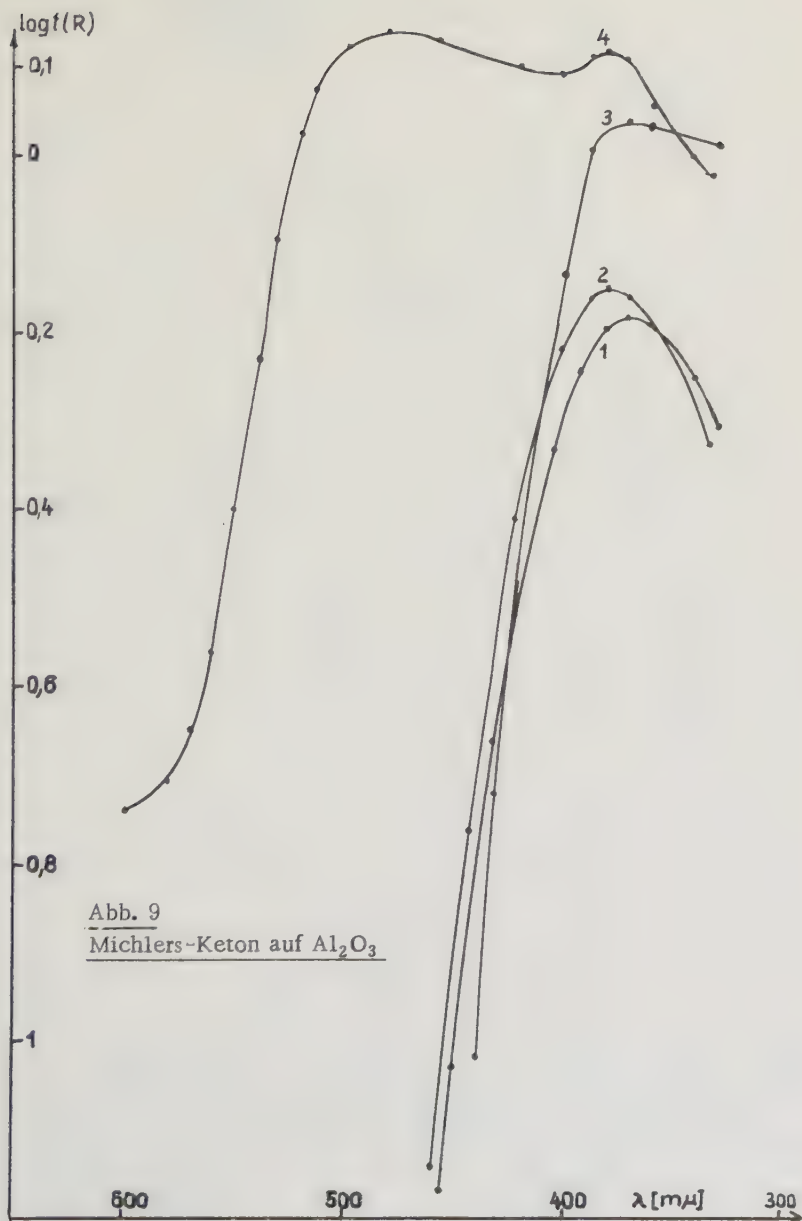
Als weitere Verbindung untersuchten wir p,p-Tetramethyl-diaminobenzophenon (Michlers Keton) in Bezug auf ihr Verhalten bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen. In Abb. 9 und 9a sind die Farbkurven dieser Adsorpte wiedergegeben. Eine Zusammenstellung der optischen Daten zeigt Tabelle 3.

Vergleicht man die K. 1 und 2 von Abb. 9, so sieht man, dass die Trocknung des Aluminiumoxyds ausser einer geringen Rotverschiebung um 100 Å keine wesentlichen Veränderungen nach sich zieht. Diese geringe Verschiebung beruht auf der Anwesenheit von oberflächlich adsorbiertem Wasser im Falle des lufttrockenen Aluminiumoxyds. Durch dessen Dipolmoment tritt ähnlich wie bei Lösungsspektren eine Verschiebung der Banden ein.

Da es sich bei diesem Keton um einen im sichtbaren Gebiet schwach absorbierenden Körper handelt, kann man durch feines Pulverisieren den Anteil der regulären Reflexion weitgehend ausschalten. K. 3 stellt die im Sichtbaren liegende Bande dieser Verbindung dar. Der berechnete Wert des Maximums liegt bei 3750 Å. Die gute Übereinstimmung des Maximums mit denen der beiden Aluminiumoxyd-Adsorpte beweist, dass das Keton in diesen im Grundzustand

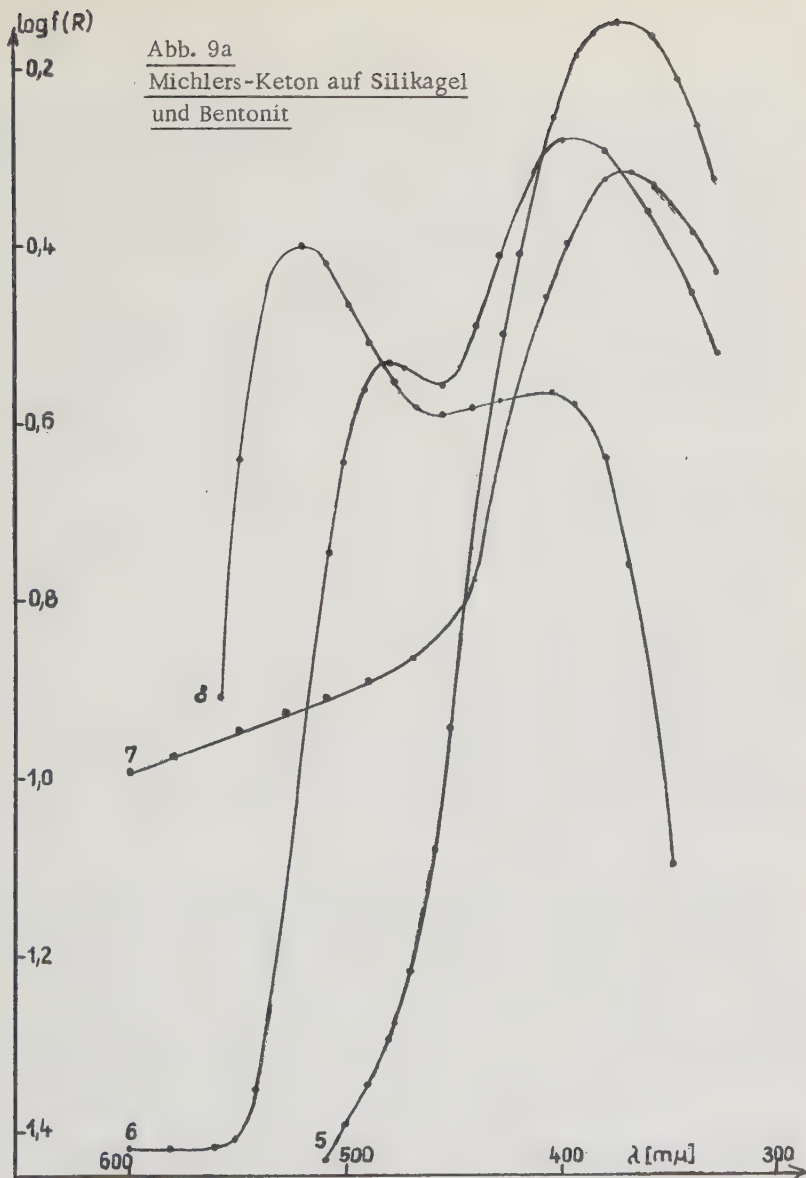
Tab. 2 Optische Konstanten von p-Aminazobenzol auf Silikagel,  
Quarz, Bentonit und  $Al_2O_3$

| Nr. | Art des Adsorptis                              | $\lambda_{\max}$ | $E_{\max}$ | $\lambda'_{\max}$ | $E'_{\max}$ | Bemerkungen |
|-----|------------------------------------------------|------------------|------------|-------------------|-------------|-------------|
|     | Reines Aminazobenzol                           | -                | -          | 4 900             | 1.355       | orange      |
| 1   | 1.0 mg/1 g $\alpha$ -Quarz                     | 3 600            | 0.510      | -                 | -           | gelb        |
| 1   | 0.2 mg/1 g Silikagel (lufttrocken)             | 3 650            | 0.238      | -                 | -           | gelb        |
| 2   | 0.2 mg/1 g Silikagel + HCl                     | 3 550            | 0.290      | 5 000             | 0.451       | rot         |
| 3   | 0.2 mg/1 g Silikagel + 4% $C_6H_5COOH$         | 3 600            | 0.255      | 5 000             | 0.241       | rot         |
| 4   | 2.5 mg/1 g Silikagel b. 200°C getr.            | 3 600            | 0.720      | 4 900             | 0.670       | orange      |
| 1   | 1.5 mg/1 g $\gamma$ - $Al_2O_3$ (lufttrocken)  | 3 750            | 0.545      | -                 | -           | gelb        |
| 2   | 2.4 mg/1 g $\gamma$ - $Al_2O_3$ b. 200°C getr. | 3 700            | 0.635      | -                 | -           | gelb        |
| 3   | 1.5 mg/1 g $\gamma$ - $Al_2O_3$ sauer          | -                | -          | 5 100             | 0.440       | orange      |
| 4   | 1.5 mg/1 g $\alpha$ - $Al_2O_3$                | 3 700            | 0.236      | 5 000             | 0.235       | rötlich     |
| 5   | 1.5 mg/1 g $\alpha$ - $Al_2O_3$ + HCl          | -                | -          | 5 000             | 0.384       | rot         |
|     | 0.5 mg/1 g Bentonit b. 200°C getr.             | 3 500            | 0.343      | 5 100             | 0.555       | rot         |



- Kurve 1: 2.5 mg Michlers-Keton pro 1 g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (lufttrocken)  
 Kurve 2: 2.5 mg " " " (bei 200°C getrocknet)  
 Kurve 3: reines " " "  
 Kurve 4: 3.0 mg " " " (sauer)





- Kurve 5: 2.5 mg Michlers-Keton pro 1 g Silikagel (lufttrocken)  
 Kurve 6: 2.5 mg " " " (bei 200°C getrocknet)  
 Kurve 7: 1.3 mg " " Quarzpulver  
 Kurve 8: 10 mg " " Bentonit



vorliegt. Alpha-Aluminiumoxyd und geglühtes Gamma-Aluminiumoxyd zeigen ebenfalls keine Farbveränderung bei der Adsorption. Behandelt man das Oxyd jedoch zuerst mit Salzsäure und adsorbiert dann das Keton, so erhält man die Absorptionskurve 4, die neben dem kurzwelligen Maximum ein neues, höheres bei  $4\,800\text{ \AA}$  besitzt. Die Bildung eines Maximums bei derselben Wellenlänge beobachtet man auch bei der Adsorption des Ketons auf stark getrocknetem Silikagel (Abb. 9a, K. 6). Allerdings ist diese Bande niedriger als die kurzwellige, deren Maximum bei  $3\,900\text{ \AA}$  liegt. Die Farbkurve des gelben Adsorpts lagert sich in Gegenwart von geringsten Mengen Wassers oder anderer hydroxylhaltiger Substanzen sofort in K. 1 um, die in Lage und Form identisch ist mit den Farbkurven der Adsorpte auf Aluminiumoxyd und Quarz.

Ein stabileres gelbes Adsorpt erhält man durch die Adsorption des Ketons auf Bentonit. Zweifellos handelt es sich hier um eine Aktivierung der Carbonylgruppe. Bei Ketonen vollzieht sich diese durch Aufrichtung der  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung, wobei ein Proton an den Sauerstoff addiert wird. Der sich dabei bildende kationische Zwischenzustand besitzt als bevorzugte mesomere Grenzformen die Oxoniumstruktur des Carbonylsauerstoffs und die beiden Ammoniumstrukturen der Dimethylaminogruppen. Die positive Ladung des Kations kann aber auch von den vier orthoständigen C-Atomen der beiden Benzolkerne übernommen werden, was zur Ausbildung von Karboniumstrukturen führt. Dadurch verteilt sich die positive Ladung des kationischen Zwischenkörpers auf eine grössere Fläche, wodurch ein Energiegewinn und damit eine grössere Stabilität erzielt wird.

Nach dieser Vorstellung wird also das Keton mit seiner Carbonylgruppe an die protonenaktiven Stellen auf der Oberfläche des Alumosilikates adsorbiert. Als solche haben wir bereits die in das Silikatgitter eingebauten Aluminiumatome kennengelernt, welche formal eine negative Ladung aufnehmen müssen, damit sie, ähnlich dem Silicium, vier Kovalenzen betätigen können. Die Elektronen dazu werden in Gegenwart von Wassermolekülen – solche sind selbst noch bei Trockentemperaturen von  $500^\circ\text{C}$  vorhanden – durch deren Sauerstoffatome geliefert, wodurch diese eine formal positive Ladung annehmen.

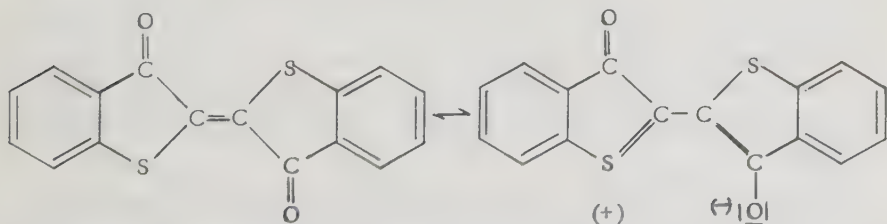
Man könnte nun nach demselben Gesichtspunkt die Adsorption an getrocknetem Silikagel betrachten (K. 6). Vergegenwärtigt man sich dessen Oberfläche, so ist ein Si-Ion von vier Sauerstoff-Ionen umgeben; drei davon mag es mit benachbarten Si-Ionen teilen, das vierte mit einem Proton. Dieses zeigt aber im Gegensatz zu den Protonen im Bentonit in wässriger Lösung keine saure Reaktion. Eine Aufrichtung der  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung durch Protonenübergang wird damit bei Silikagel mangels Säureeigenschaften fraglich.

Tab. 3    Optische Konstanten von p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon auf  
Silikagel, Quarz, Bentonit und  $Al_2O_3$

| Nr. | Art des Adsorpts                    | $\lambda_{\max}$ | $E_{\max}$ | $\lambda'_{\max}$ | $E'_{\max}$ | Bemerkungen      |
|-----|-------------------------------------|------------------|------------|-------------------|-------------|------------------|
|     | Reines Keton                        | 3 750            | 1.105      | -                 | -           | schwach gelbgrün |
|     | 1.3 mg/1 g $\alpha$ - Quarz         | 3 700            | 0.483      | -                 | -           | schwach gelbgrün |
| 1   | 2.5 mg/1 g Silikagel (lufttrocken)  | 3 700            | 0.720      | -                 | -           | schwach gelbgrün |
| 2   | 2.5 mg/1 g Silikagel b. 200°C getr. | 3 920            | 0.530      | 4 800             | 0.295       | tiefgelb         |
| 1   | 2.5 mg/1 g $Al_2O_3$ (lufttrocken)  | 3 700            | 0.665      | -                 | -           | schwach gelbgrün |
| 2   | 2.5 mg/1 g $Al_2O_3$ b. 200° getr.  | 3 800            | 0.720      | -                 | -           | schwach gelbgrün |
| 3   | 3.9 mg/1 g $Al_2O_3$ sauer          | 3 800            | 1.345      | 4 800             | 1.405       | tiefgelb         |
|     | 10 mg/1 g Bentonit b. 200°C getr.   | 4 100            | 0.275      | 5 200             | 0.408       | orange           |

Trotzdem zeigt die Farbkurve dieselbe charakteristische Ausbildung der langwelligen Bande wie z.B. das saure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Adsorpt. (Wir vermuten auf Grund von Messungen im benzolfeuchten Zustand, dass die zu geringe und zu kurzwellige Extinktion der Bande bereits von einer partiellen Zersetzung des trockenen Adsorpts herrührt.) Es muss also eine ähnliche Elektronenstruktur vorliegen wie sie durch Säuren hervorgebracht wird. Die Tatsache, dass die Hydroxylgruppe imstande ist, neutrale Wassermoleküle durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung festzuhalten, führte uns auf den Gedanken, bei Abwesenheit von Wasser eine ähnliche Resonanzbindung des Hydroxylwasserstoffs zum Carbonylsauerstoff anzunehmen. Man könnte sich vorstellen, dass die weitere Mesomeriemöglichkeit durch die Wasserstoffbrückenbindung einen ähnlich stabilisierenden Einfluss auf den unum-artigen Zwischenzustand des aromatischen Ketons besitzt wie die Anlagerung eines Protons. Nicht zuletzt deutet auch die sehr leichte Zersetzlichkeit der Adsorptionsverbindung durch polare Lösungsmittel wie Wasser, Alkohol etc. auf eine schwächere Aktivierung der Carbonylgruppe hin.

Aus der grossen Zahl von weiteren farbigen Stoffen dieser Verbindungsklasse untersuchten wir den Thioindigo in Bezug auf seine Farbänderung durch die Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen. WEITZ (Lit. 32) stellte nämlich in einer seiner Arbeiten fest, dass diese Verbindung an getrocknetem Aluminiumoxyd (aus Benzol-Lösung) mit tiefblauer Farbe adsorbiert wird. Betrachten wir uns die Konstitution, so ist diese Farbvertiefung, die nach WEITZ einer stärkeren Heteropolarität entspricht, durchaus zu erwarten. Thioindigo enthält je zweimal das anionische Carbonyl und die kationische SR-Gruppe getrennt durch zwei Methine, und man nimmt heute allgemein einen Zustand zwischen der unpolaren Formel und einer der polaren Formeln an.



Das Ausmass der Polarität hängt natürlich nicht nur vom Lösungsmittel ab, sondern u.a. davon, wie stark ausgeprägt der kationische Charakter der auxochromen Gruppe ist. So ist der Thioindigo im Gegensatz zum Indigo nur rot, weil die Thioäthergruppe  $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$  viel schwächer basisch ist als die  $\text{NH}$ -Gruppe des Indigos. Folglich ist auch der Dipolcharakter schwächer ausgeprägt.

Bei unseren Adsorptionsversuchen konnten wir nur in einem einzigen Fall eine tiefe Blaufärbung erhalten, und zwar bei der Adsorption an Bentonit. Auch bei der Adsorption an Silikagel trat im lösungsmittelfeuchten Zustand eine ähnliche, wenn auch nicht so intensive Färbung auf. Das gleiche Adsorpt zeigt im trockenen Zustand eine rötlich violette Tönung. Die Ähnlichkeit ihrer Spektren (K. 2 u. 3, Abb. 10) jedoch beweist einwandfrei den gleichen Adsorptionszustand des Thioindigos sowohl auf dem benzolfuchten wie auf dem trockenen Silikagel. (Die Verflachung von K. 2 rührt von dem erhöhten Anteil der regulären Reflexion durch das vorhandene Benzol her.)

Dass es sich dabei um den Grundzustand des Moleküls handeln muss, folgt aus einem Vergleich der Farbkurve des reinen Thioindigos (K. 1) oder besser noch mit der seiner Adsorptionsverbindung auf Quarz (K. 5). Deren Hauptbande stimmt lagemässig verhältnismässig gut mit der des Silikagel-Adsorpts überein. Das gleiche gilt für die Nebenmaxima bei 5300 Å, 4700 Å und 4300 Å, ferner für das Minimum bei 4100 Å. Wegen der geringen Oberflächenkräfte des Quarzes sind diese auch bei Farbkurve 5 besser ausgebildet, während sie bei den übrigen Adsorptionsmitteln teilweise nur als schwache Höcker erkennbar sind. So stimmen auch die beiden langwelligen Maxima des Quarzadsorpts in Bezug auf ihre gegenseitige Höhe mit den entsprechenden der reinen Verbindung überein, während bei Verwendung von Silikagel und Bentonit als Adsorptionsmittel gerade umgekehrt das langwelligste Maximum das höchste ist.

Von einer Bandenverschiebung, die sich äusserlich in einer Farbvertiefung bemerkbar macht, kann jedoch nur bei Farbkurve 4 die Rede sein. Es handelt sich auch hier wieder um die Polarisation der Ketogruppe unter dem Einfluss der stark sauren Oberfläche des Alumosilikates. Wegen der geringen Neigung des Äther-Schwefelatoms, Elektronen an den Kern abzugeben, besitzt die Carbonylgruppe in Thioindigo einen schwächer basischen Charakter als in Michlers-Keton. Berücksichtigt man ferner die Tatsache, dass die Säurestärke von Silikagel selbst in Wasser so schwach ist, dass sie nicht mehr in Erscheinung tritt, so wird verständlich, dass bei der noch geringeren Basenfunktion der Carbonylgruppe des Thioindigos keine Aktivierung durch Protonenaddition eintreten kann.

Ähnliche experimentelle Befunde ergaben sich bei Verwendung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Adsorptionsmittel. Die Zusammenstellung der Farbkurven auf Abb. 11a zeigt, dass weder Trocknungstemperatur noch die Art des verwandten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen Einfluss auf den Adsorptionszustand des Thioindigos hatten. Selbst saures Gamma-Aluminiumoxyd (K. 6) ist nicht imstande, die schwache Basenfunktion der Carbonylgruppe zu enthüllen, wenn man nicht die geringe Verschiebung des Maximums als Anzeichen ansehen will. Auch das von WEITZ benützte basische  $\text{Al}_2\text{O}_3$  n. Br. lieferte trotz sorgfältigsten Ausschluss von Wasser denselben Befund (K. 9).

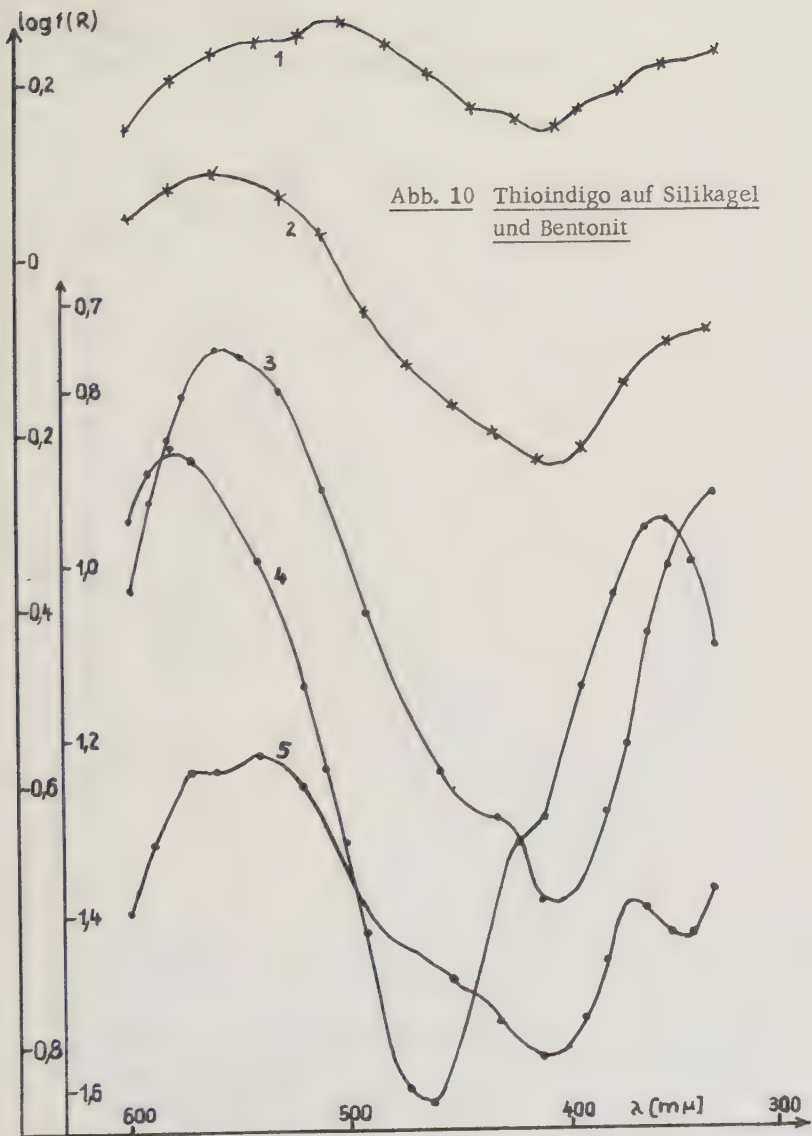


Abb. 10 Thioindigo auf Silikagel  
und Bentonit

Kurve 1: Reiner Thioindigo

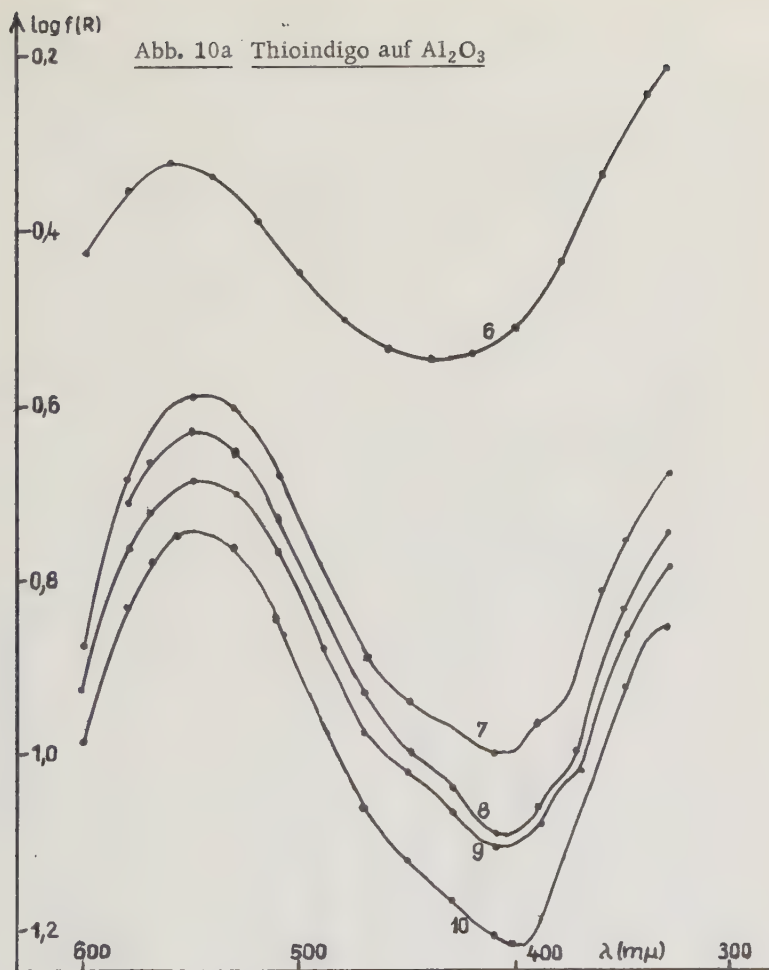
Kurve 2: 1.0 mg " pro 1 g Silikagel (benzolflecht gemessen)

Kurve 3: Dasselbe Adsorpt im trockenen Zustand gemessen

Kurve 4: 0.5 mg Thioindigo pro 1 g Bentonit

Kurve 5: 1.5 mg Thioindigo pro 1 g  $\alpha$ -Quarz





- Kurve 6: 0.5 mg Thioindigo auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit HCl umgestellt  
 Kurve 7: 0.21 mg " " " reinst bei  $250^\circ\text{C}$  getrocknet  
 Kurve 8: 0.19 mg " " " "  $800^\circ\text{C}$  "  
 Kurve 9: 0.17 mg " " " n. Brockmann bei  $250^\circ\text{C}$  getrocknet  
 Kurve 10: 0.15 mg " " " n. Brockmann lufttrocken

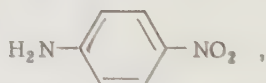


Tab. 4 Optische Konstanten von Thioindigo auf Silikagel, Quarz  
Bentonit und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

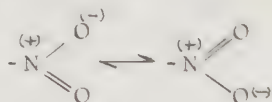
| Nr. | Art des Adsorpts                                                      | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_{\text{max}}$ | $\lambda_{\text{min}}$ | $E_{\text{min}}$ | Bemerkungen |
|-----|-----------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|-------------|
|     | Reiner Thioindigo                                                     |                        |                  |                        |                  |             |
|     | 1.5 mg/1 g $\alpha$ - Quarz                                           | 5 050                  | 1.885            | 4 100                  | 1.412            | rötl. blau  |
|     |                                                                       | 5 380                  | 0.06             | 4 100                  | 0.027            | rötl. blau  |
| 1   | 1.0 mg/1 g Silikagel b. 200° C getr.                                  | 5 550                  | 0.178            | 4 050                  | 0.042            | rötl. blau  |
| 2   | 1.0 mg/1 g Silikagel benzolfleucht gemess.                            | 5 600                  | 1.248            | 4 000                  | 0.580            | blaurötl.   |
| 1   | 0.15 mg/1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ n. Br. (lufttr.)       | 5 500                  | 0.180            | 4 020                  | 0.06             | rötl. blau  |
| 2   | 0.17 mg/1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ n. Br. b. 200° C getr. | 5 450                  | 0.210            | 4 060                  | 0.078            | rötl. blau  |
| 3   | 0.21 mg/1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ p.a.b. 200° C getr.    | 5 450                  | 0.255            | 4 100                  | 0.100            | rötl. blau  |
| 4   | 0.19 mg/1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ p.a.b. 800° C getr.    | 5 450                  | 0.232            | 4 050                  | 0.080            | rötl. blau  |
| 5   | 0.5 mg/1 g $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ p.a. sauer              | 5 600                  | 0.474            | 4 400                  | 0.284            | rötl. blau  |
|     | 0.5 mg/1 g Bentonit                                                   | 5 750                  | 0.137            | 4 600                  | 0.024            | blau        |

Wie Abb. 11 und 11a zeigen, ändert sich die Farbe von p-Nitranilin bei der Adsorption an Silikagel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur unwesentlich. Die Adsorpte besitzen alle eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung und sind auch bei längerem Liegen an der Luft stabil. Nur das Adsorpt auf Bentonit (K. 5) weist eine etwas grössere Horizontalverschiebung von 300 Å nach längeren Wellen auf. Eine Salzbildung durch Protonenaddition an die  $\text{NH}_2$ -Gruppe ist in diesem Falle von der Hand zu weisen, da bei dieser, wie ein Versuch mit konzentrierter  $\text{HCl}$  zeigte, durch die Blockierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff die Mesomeriemöglichkeiten mit dem Kern verringert werden, wodurch eine Entfärbung des Adsorpts verursacht wird.

Nach WEITZ ist die Oberfläche von Silikagel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  somit nicht imstande, das adsorbierte p-Nitranilin so stark zu polarisieren, wie es die von Bentonit vermag. Diese Auffassung wird von de BOER (Lit. 30) dahingehend abgewandelt, dass der Effekt nicht einer Polarisation der normalen Konstitution adsorbierter Molekeln zugeschrieben wird, sondern dem Unterschied zwischen der Adsorptionsenergie des Grund- und des lichtangeregten Zustands der Moleküle. Auf unser Beispiel angewandt, würde der Grundzustand hauptsächlich durch folgende Strukturformel ausgedrückt:



wobei Resonanz zwischen den beiden Kékuléstrukturen des Benzolkerns und

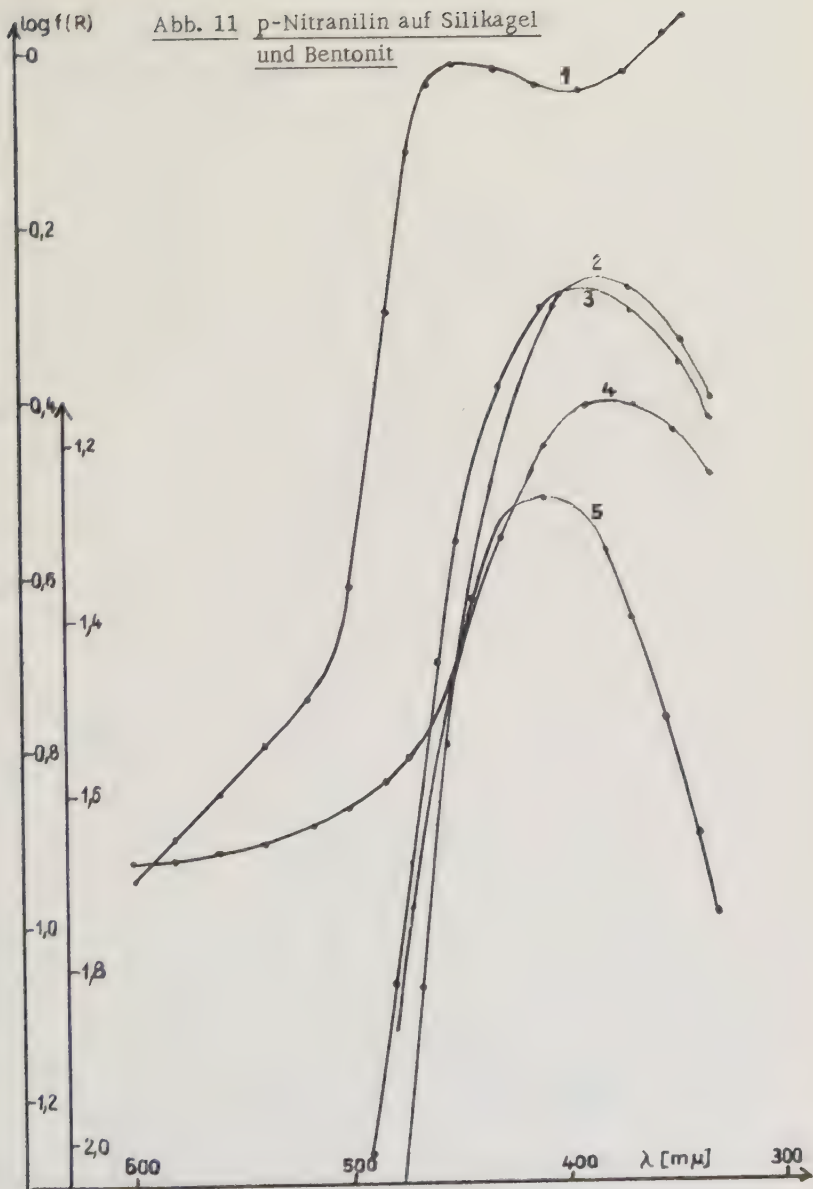


vorliegt. Diese Resonanz führt zu dem Dipolmoment der Verbindung.

Der lichtangeregte Zustand von p-Nitranilin wird nach de BOER hauptsächlich durch folgende Formel dargestellt



die eine stärkere polare Struktur besitzt. Die Lichtabsorption verursacht entsprechend dieser Auffassung eine Elektronenverschiebung vom Stickstoff zum Sauerstoff



Kurve 1: Reines p-Nitranilin

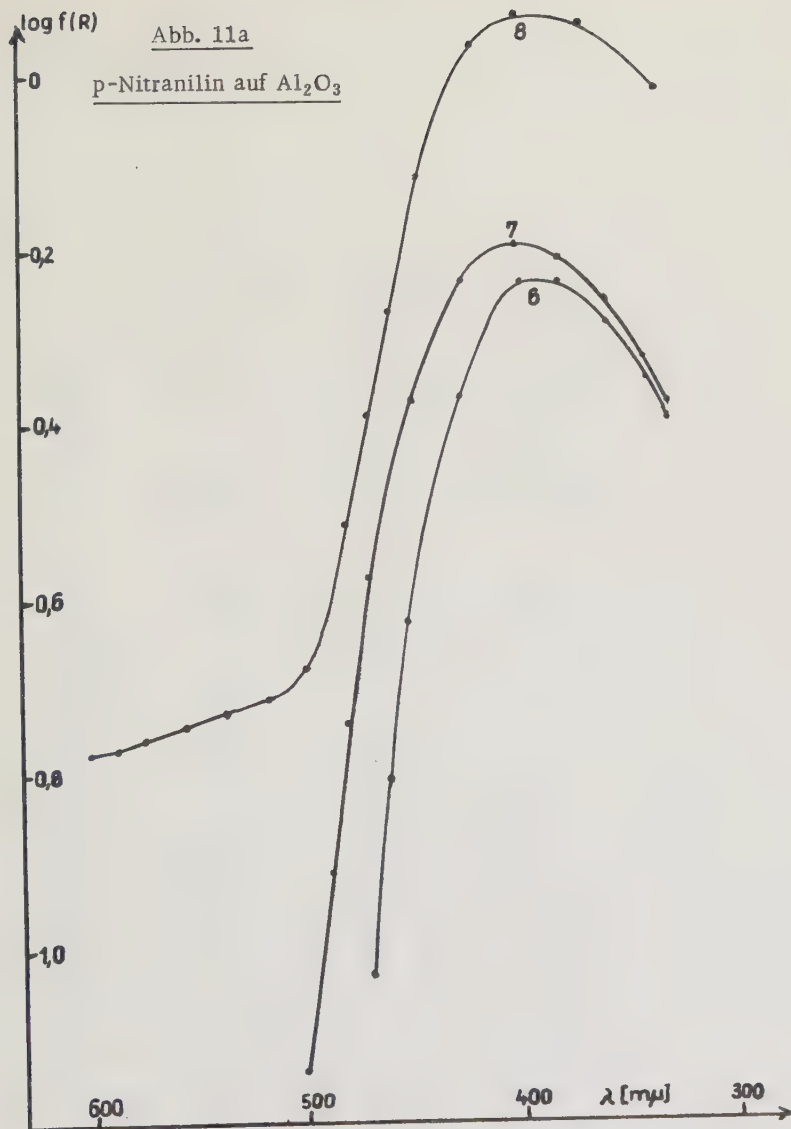
Kurve 2: 1.5 mg p-Nitranilin pro 1 g Silikagel (lufttrocken)

Kurve 3: 2.0 mg " " " (bei 200°C getrocknet)

Kurve 4: 0.7 mg " "  $\alpha$ -Quarzpulver

Kurve 5: 2.5 mg " " Bentonit





Kurve 6: 2.0 mg p-Nitranilin pro 1 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (lufttrocken)  
 Kurve 7: 2.5 mg " " " (bei 200°C getrocknet)  
 Kurve 8: " " " (m. HCl umgestellt)



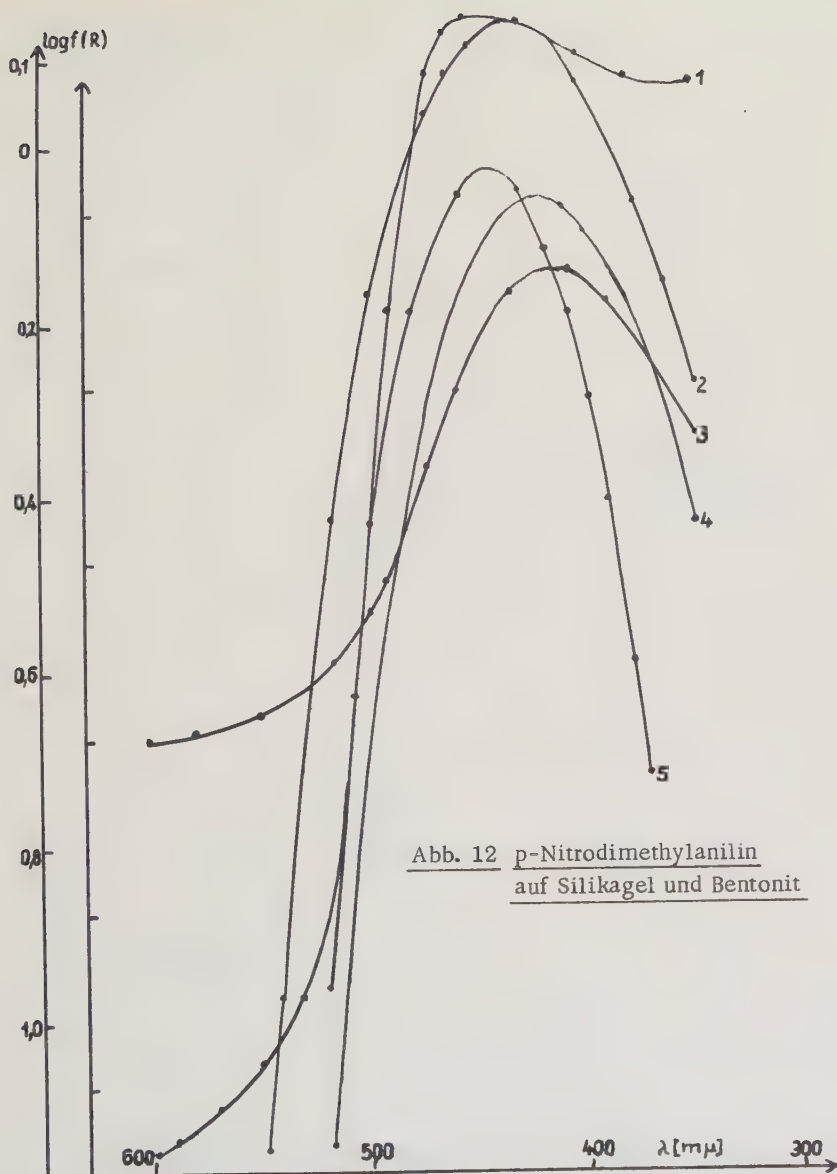
Tab. 5 Optische Konstanten von p-Nitranilin auf Silikagel, Quarz  
Bentonit und  $Al_2O_3$

| Nr. | Art des Adsorpts                     | $\lambda_{\max}$ | $E_{\max}$ | Bemerkungen        |
|-----|--------------------------------------|------------------|------------|--------------------|
|     | Reines Nitranilin                    | 4 500            | 0.970      | gelbgrün (schwach) |
|     | 0.7 mg/1 g $\alpha$ -Quarz           | 3 800            | 0.392      | gelbgrün (schwach) |
| 1   | 1.5 mg/1 g Silikagel (lufttrocken)   | 3 800            | 0.550      | gelbgrün (schwach) |
| 2   | 2.0 mg/1 g Silikagel b. 200° C getr. | 3 900            | 0.350      | gelbgrün (schwach) |
| 1   | 2.0 mg/1 g $Al_2O_3$ (lufttrocken)   | 3 850            | 0.585      | gelbgrün (schwach) |
| 2   | 2.5 mg/1 g $Al_2O_3$ b. 200° C getr. | 4 000            | 0.645      | gelbgrün (schwach) |
| 3   | 2.5 mg/1 g $Al_2O_3$ sauer           | 3 950            | 1.180      | gelbgrün (schwach) |
|     | 2.5 mg/1 g Bentonit b. 200° C getr.  | 4 100            | 0.054      | gelbgrün (schwach) |

der  $\text{NO}_2$ -Gruppe. p-Nitranilin ist mit seiner  $\text{NH}_2$ -Gruppe gegen die negativen Ionen der Oberfläche gelagert. Folgend ist die Molekel im angeregten Zustand stärker gebunden als im Grundzustand, was eine Verschiebung nach längeren Wellen bedeutet. Mit anderen Worten heisst das, durch die Oberflächenbeschaffenheit wird eine bestimmte polare Struktur des lichtangeregten Moleküls adsorbiert. Diese Vorstellung ist aber nicht vereinbar mit der modernen Auffassung über das Wesen der Farbe. Denn elektronentheoretisch stellt keine der möglichen Grenzstrukturen den allein richtigen Zustand dar. Der wirkliche Zustand wird erst durch Überlagerung aller gedachten Formen, d.h. durch einen Zwischenzustand erhalten. Durch das Adsorptionsmittel werden zwar einige polare Strukturen energetisch bevorzugt, doch treten auch die anderen Formen auf. Dabei kann nicht eine bestimmte als die allein richtige bezeichnet werden. Diese Einschränkung, die prinzipiell nichts an der de BOERSchen Vorstellung ändert, ermöglicht aber eine Annäherung an die Auffassung von WEITZ, der die Ursache der Farbänderung in einer Erhöhung der Unvollständigkeit der Polarität durch das Adsorptionsmittel sieht.

Wegen der geringen Effekte bei der Adsorption von p-Nitranilin, deren Ursache auf der schwachen Basizität dieser Verbindung beruht — die Nitrogruppe verarmt durch ihren mesomeren und ihren induktiven Effekt den Kern an Elektronen, wodurch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in der Aminogruppe zu einem wesentlich grösseren Teil vom Kern beansprucht wird als beim Anilin — untersuchten wir die entsprechende Dimethylverbindung. Der Ersatz der Aminwasserstoffatome durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen macht die Aminogruppe unedler, wodurch die Heteropolarität verstärkt wird, was sich in einer Gelbfärbung ausdrückt. Abb. 12 und 12a zeigen die Farbkurven von 8 Adsorpten. Man sieht auf den ersten Blick die geringe Beeinflussung durch das Adsorptionsmittel. Am stärksten wird die Bande wieder durch das Alumosilikat verschoben. Die Farbe dieses Adsorpt ist ein bräunliches Gelb, das an der Luft schnell in Goldgelb umschlägt. Dabei verschiebt sich das Maximum von  $4450 \text{ \AA}$  nach  $4200 \text{ \AA}$ . Während gasförmiges  $\text{HCl}$  sämtliche Adsorpte durch Salzbildung entfärbt, reicht die Säurestärke der Bentonitoberfläche dazu noch nicht aus. Der Grund hierfür ist wie bei Nitranilin in der immer noch sehr schwachen Basizität zu suchen.

In den Abb. 13 und 13a sind die Farbkurven von Alpha- und Beta-Aminoanthrachinon auf den verschiedenen Adsorptionsmitteln dargestellt. Abgesehen von dem verzerrenden Einfluss des reinen Stoffes (K. 1) stimmen sie in Lage und Form ungefähr mit diesem überein. Daraus folgt, dass es sich hauptsächlich um mechanische Gemenge mit geringer Wechselwirkung handelt. Eine Ausnahme machen bei beiden Verbindungen die Bentonit-Adsorpte. Eine Erklärung für die Verschiebung der Bande kann man in der Eigenschaft der Chinone finden,



Kurve 1: Reines p-Nitrodimethylanilin

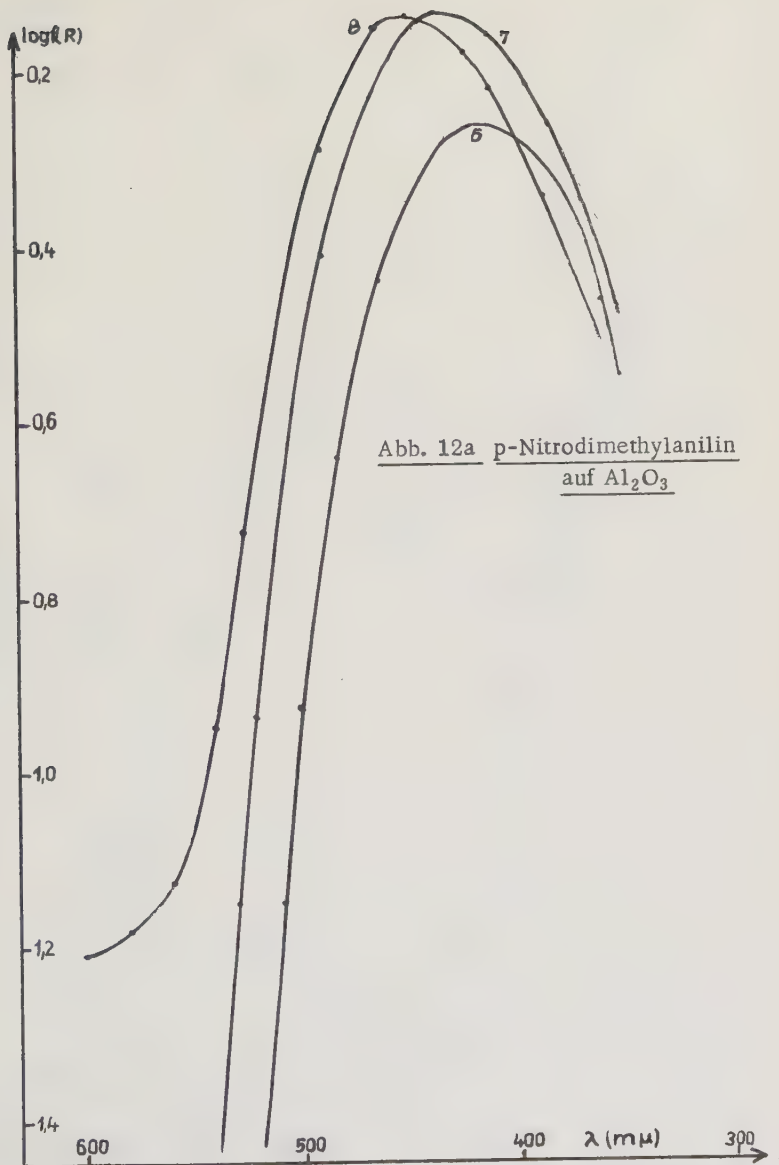
Kurve 2: 2.0 mg " pro 1 g Silikagel (bei 200°C getrocknet)

Kurve 3: 0.8 mg " " α-Quarz

Kurve 4: 2.0 mg " " Silikagel (lufttrocken)

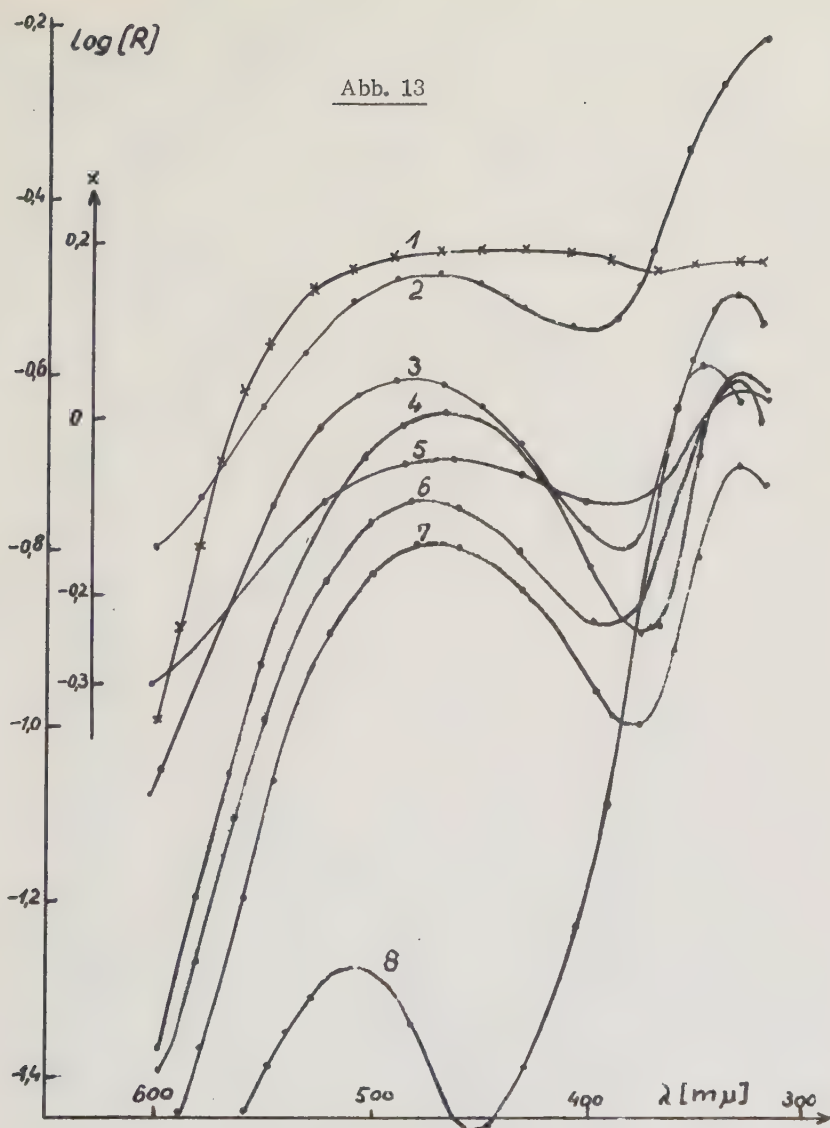
Kurve 5: 5.0 mg " " Bentonit





- Kurve 6: 1.5 mg p-Nitrodimethylanilin pro 1 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (lufttrocken)  
 Kurve 7: 2.0 mg " " " (bei 200° C getrockn.)  
 Kurve 8: 2.0 mg " " " (m. HCl umgestellt)





Kurve 1: Reines  $\alpha$ -Aminoanthrachinon

Kurve 2: 2 mg " pro 1 g  $\gamma$ - $Al_2O_3$  m. HCl umgestellt

Kurve 3: 1.5 mg " " " bei 200°C getrocknet

Kurve 4: 1.0 mg " " " lufttrocken

Kurve 5: 1.1 mg " "  $\alpha$ -Quarz

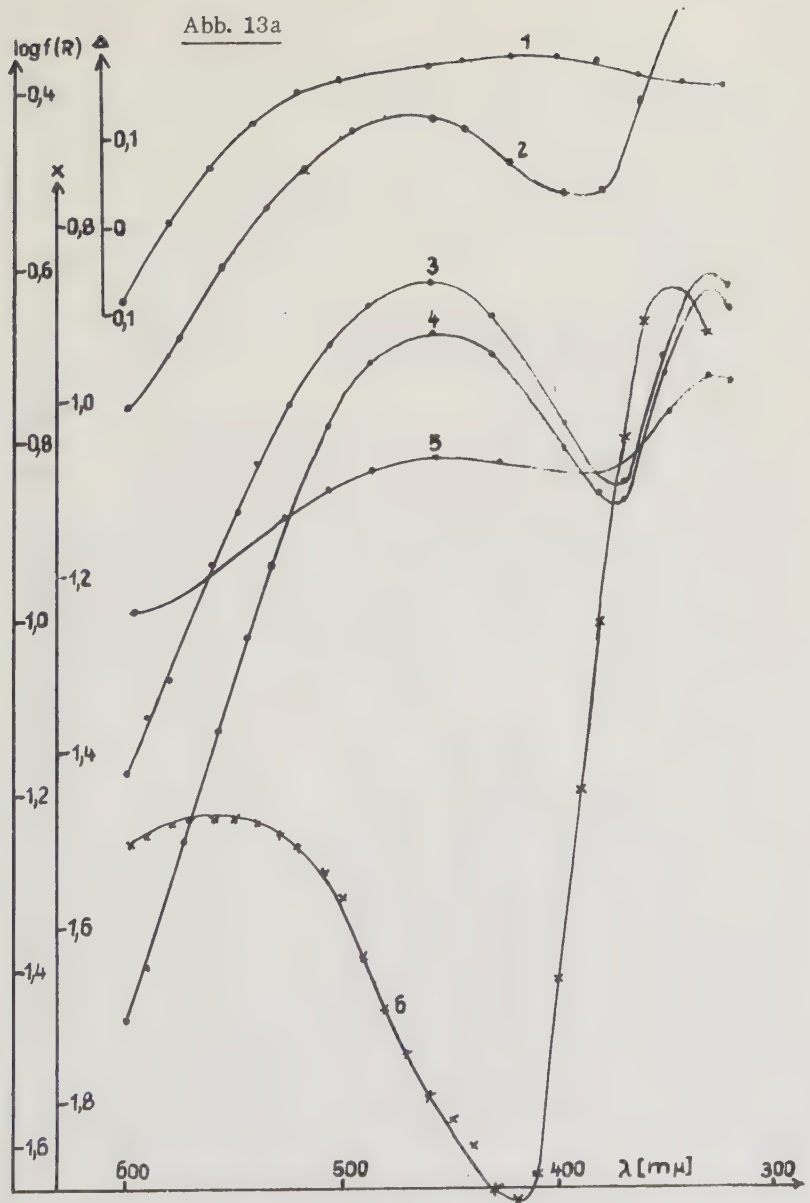
Kurve 6: 1.0 mg " " Silikagel bei 200°C getrocknet

Kurve 7: 0.7 mg " " lufttrocken

Kurve 8: 5.0 mg " " Bentonit



Abb. 13a



Kurve 1: Reines  $\beta$ -Aminoanthrachinon

Kurve 2: 1.0 mg " pro 1 g  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  m. HCl umgestellt

Kurve 3: 0.6 mg " " " bei 200°C getrocknet

Kurve 4: 0.5 mg " " Silikagel

Kurve 5: 1.1 mg " "  $\alpha$ -Quarz

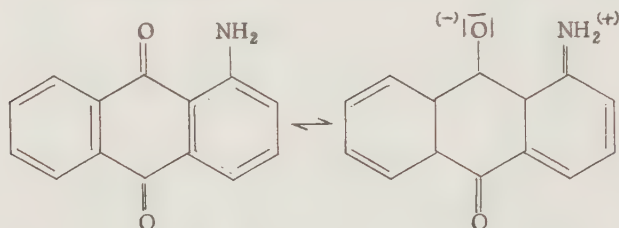
Kurve 6: 5.0 mg " " Bentonit



Tab. 6 Optische Konstanten von p-Nitrodimethylanilin auf Silikagel,  
Quarz, Bentonit und  $Al_2O_3$

| Nr. | Art des Adsorpts                    | $\lambda_{\max}$ | $E_{\max}$ | Bemerkungen |
|-----|-------------------------------------|------------------|------------|-------------|
|     | Reines Nitrodimethylanilin          | 4 500            | 1.420      | gelb        |
|     | 0.8 mg/1 g $\alpha$ -Quarz          | 4 100            | 0.346      | gelb        |
| 1   | 1.5 mg/1 g Silikagel (lufttrocken)  | 4 200            | 0.415      | gelb        |
| 2   | 2.0 mg/1 g Silikagel b. 200°C getr. | 4 350            | 0.680      | gelb        |
| 1   | 1.5 mg/1 g $Al_2O_3$ (lufttrocken)  | 4 200            | 0.555      | gelb        |
| 2   | 2.0 mg/1 g $Al_2O_3$ b. 200°C getr. | 4 300            | 0.740      | gelb        |
| 3   | 2.0 mg/1 g $Al_2O_3$ sauer          | 4 450            | 0.735      | gelb        |
|     | 5 mg /1 g Bentonit b. 200°C getr.   | 4 450            | 0.442      | gelb        |

als  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone zu reagieren. In diesen prägt die C=O-Doppelbindung der C=C-Doppelbindung durch Mesomerie ihren Charakter auf. Durch die elektronenspendende Tendenz der NH<sub>2</sub>-Gruppe wird dieser Vorgang noch erleichtert, so dass man heute allgemein für das Alpha-Aminoanthrachinon (für die Beta-Verb. gilt dasselbe) einen Zustand zwischen der unpolaren und der polaren Form annehmen kann.



Durch die Adsorption an die protenenaktive Oberfläche des Bentonits wird der Zwischenzustand der Molekel im Zeitmittel etwas in Richtung der polaren Struktur verschoben. Damit ändert sich die Elektronenanregungsenergie und das Absorptionsspektrum verschiebt sich gegenüber dem des reinen Stoffes um einen Betrag, der der Differenz der Adsorptionsenergien im angeregten und im Grundzustand entspricht.

Tab. 7 Optische Konstanten von  $\alpha$ - und  $\beta$ - Aminoanthrachinon auf Silikagel,  
Quarz, Bentonit und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

| Nr. | Art des Adsorpts                                   | $\lambda_{\text{max}}$ | $E_{\text{max}}$ | $\lambda'_{\text{max}}$ | $E'_{\text{max}}$ | Bemerkungen |
|-----|----------------------------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------|-------------------|-------------|
|     | Reines $\alpha$ -Aminoanthrachinon                 | 4 500                  | 1.570            | 3 400                   | 1.508             | rot         |
|     | 1.1 mg/1 g $\alpha$ -Quarz                         | 4 660                  | 0.203            | 3 300                   | 0.241             | rot (hell)  |
| 1   | 0.7 mg/1 g Silikagel (lufttrocken)                 | 4 740                  | 0.163            | 3 300                   | 0.200             | rot (hell)  |
| 2   | 1.0 mg/1 g Silikagel b. 200° C getr.               | 4 800                  | 0.181            | 3 300                   | 0.251             | rot (hell)  |
| 1   | 1.0 mg/1 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ (lufttrocken)   | 4 660                  | 0.232            | 3 300                   | 0.255             | karminrot   |
| 2   | 1.5 mg/1 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ b. 200° C getr. | 4 800                  | 0.251            | 3 300                   | 0.312             | karminrot   |
| 3   | 2.0 mg/1 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ sauer           | 4 780                  | 0.328            | -                       | -                 | karminrot   |
|     | 5.0 mg/1 g Bentonit bei 200° C getr.               | 5 100                  | 0.053            | 3 460                   | 0.260             | rotviolett  |
|     | Reines $\beta$ -Aminoanthrachinon                  | 4 700                  | 1.520            | 4 040                   | 1.58              | rot         |
|     | 1.1 mg/1 g $\alpha$ -Quarz                         | 4 600                  | 0.153            | 3 300                   | 0.190             | rosa        |
|     | 0.5 mg/1 g Silikagel b. 200° C getr.               | 4 600                  | 0.213            | 3 300                   | 0.240             | rosa        |
| 1   | 0.6 mg/1 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ b. 200° C getr. | 4 600                  | 0.249            | 3 300                   | 0.248             | rosa        |
| 2   | 1.0 mg/1 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ sauer           | 4 650                  | 0.380            | -                       | -                 | braunrot    |
|     | 5.0 mg/1 g Bentonit b. 200° C getr.                | 5 600                  | 0.033            | 3 480                   | 0.136             | purpur      |

## Diskussion der Messergebnisse

Die von uns verwandten organischen Verbindungen besitzen alle als gemeinsames Merkmal eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Basizität. Es liegt auf der Hand, dass sie aus diesem Grunde besonders fest von Adsorptionsmitteln mit sauren Oberflächen festgehalten werden. Diese sogenannte „polar auswählende Adsorption“ soll nach WEITZ (Lit. 33) durchaus verschieden sein von der „polarisierend wirkenden Adsorption“, die durch die starken elektrischen Felder der Oberfläche des als Dipol wirkenden Adsorptionsmittels ausgelöst wird. Nach demselben Autor kann man die beiden Adsorptionsarten in den Fällen unterscheiden, in denen fertige Farbstoffe unter Farbbänderung adsorbiert werden, und dann auf Zusatz einer hydroxylhaltigen Verbindung wieder ihre ursprüngliche Farbe annehmen, jedoch adsorbiert bleiben.

Ehe wir untersuchen, bis zu welchem Grad diese Unterscheidung auch auf unsere Ergebnisse zutrifft, möchten wir zuerst kurz auf die Oberflächenbeschaffenheit unserer Adsorptionsmittel eingehen.

Wie wir bereits ausgeführt haben, besitzen die Oberflächen von synthetischen Silicium-Aluminium Krackkatalysatoren und aktivierten Tonen nach Arbeiten von WEIL-MALHERBE (Lit. 34), WALLING (Lit. 35) u. TAMELE (Lit. 29) bestimmte Zentren von hoher Säurestärke. Es ist wesentlich zu betonen, dass ihre Untersuchungen, ebenso wie die unseren in einem nichtwässrigen Medium ausgeführt wurden, wodurch von vorneherein die Möglichkeit einer Bildung von Azidität durch Hydrolyse ausgeschaltet wurde. Unter diesen Bedingungen tritt somit ausschliesslich die eigene Säurestärke dieser Verbindungen in Erscheinung. Zur Messung dieser Oberflächenazidität benötigt man einen basischen Indikator, der nach HAMMETT u. DEYRUP (Lit. 36) in der Lage ist, ein Wasserstoff-Ion pro Molekül zu addieren. Die Azidität, ausgedrückt durch diesen basischen Indikator, ist eine sehr bedeutende Grösse, besonders für das Gleichgewicht von Reaktionen, in denen ein H-Ion an ein neutrales Ion addiert wird, so z.B. im Falle der Säurekatalyse, in welcher wahrscheinlich der erste Schritt eine Addition von Protonen an das neutrale Substrat ist.

Quantitativ ausgedrückt wird diese Fähigkeit, Protonen abzuspalten, durch die sogenannte HAMMETT u. DEYRUPsche  $H_0$ -Funktion

$$H_0 = -\log \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}}$$

wobei  $a_{H^+}$  die Wasserstoff-Ionenaktivität der sauren Oberfläche und  $f_B$  und  $f_{BH^+}$

die Aktivitätskoeffizienten der basischen und sauren Form des adsorbierten Indikators sind. Die Grösse der  $H_0$ -Funktion einer sauren Oberfläche wird angegeben durch den  $pK_a$  des Indikators, dessen Farbe gerade noch umschlägt und dem des nächsten, der keinen Farbwechsel mehr zeigt. So besitzt z.B. das von uns verwendete Alumosilikat (ein Krackkatalysator der Südchemie) nach eigenen Messungen eine  $H_0$ -Funktion von  $<-8.2$ , d.h. es ist so sauer, dass es selbst den schwach basischen HAMMETT-Indikator Anthrachinon ( $pK_a -8.2$ ) in seine saure Form umzuwandeln vermag. BENESI (Lit. 37) erhielt in einer neueren Arbeit ähnliche  $H_0$ -Werte für Krackkatalysatoren.

Da sämtliche der von uns verwandten organischen Verbindungen eine grössere Basizität besaßen als Anthrachinon, trat bei der Adsorption an Bentonit in jedem Falle eine Farbveränderung auf. Allerdings dürfte es sich z.B. bei Nitranilin und seiner methylierten Verbindung nur um eine schwache Protonenaddition handeln, da eine vollkommene Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares am Aminstickstoff eine Farbverschiebung von Gelb nach Farblos verursachen würde.

Prinzipiell ist die Reaktionsweise unserer organischen Verbindungen als Säure-Base-Indikator auch auf die Farbveränderungen an Silikagel anwendbar. Denn, obgleich der Säurecharakter von getrocknetem Silikagel zu schwach ist, um in wässriger Lösung als Säure zu reagieren, reicht die Aktivität des Hydroxylwasserstoffs doch aus, mit dem freien Elektronenpaar des Azostickstoffs in Wechselwirkung zu treten. Dasselbe gilt für den Carbonylsauerstoff von Michlers Keton. Alle übrigen Substanzen besitzen zu schwach basische Eigenschaften, um mit Silikagel zu reagieren. Die Absorptionsspektren dieser Adsorbte weichen alle nicht stark von dem der reinen Stoffe ab. Als weitere Stütze für die Vorstellung, dass bei Silikagel die H-Atome der Hydroxylgruppe die reaktiven Teilchen sind und nicht der Sauerstoff, mag das geringe Reaktionsvermögen von Quarz gelten. Selbst im Falle der stark basischen Azoverbindungen zeigen die Sauerstoffatome der Quarzoberfläche keinerlei farbverändernde Eigenschaften.

Schwieriger wird die Deutung der Zusammenhänge zwischen Adsorbensoberfläche und Farbveränderung bei Verwendung von Aluminiumoxyd. Als erste taucht die Frage auf: reagiert Gamma-Aluminiumoxyd ebenso wie Bentonit und Silikagel als Brönstedsäure, da es ja noch Wasser in Form von amphoteren OH-Gruppen besitzt, die je nach ihrer Umgebung basisch oder sauer reagieren können. Wie unsere Adsorptionsversuche mit Dimethylaminoazobenzol zeigen, tritt ein Farbwechsel bei Gamma-Aluminiumoxyd erst nach Erhitzen auf  $800 - 900^\circ\text{C}$  ein. Bei dieser Temperatur wird der grösste Teil der OH-Gruppen durch Wasserabspaltung in Sauerstoff-Atome ( $-$ Ionen) übergeführt. Die Oberfläche dieses Oxyds besteht somit hauptsächlich aus Sauerstoffatomen. Nimmt man an, dass die Koordinationszahl des Al vier ist, so folgt nach einer elektro-

statischen Regel nach PAULING (Lit. 38), dass jedes der vier an Al gebundenen O-Atome eine Restladung von  $-\frac{1}{4}$  zurückbehält, womit der Wasserstoff gebunden ist. Diese negativen Restladungen der Sauerstoff-Atome werden noch durch den koordinativ ungesättigten Oberflächenzustand vergrößert und sind in Abwesenheit von Wasserstoff-Atomen für die Adsorption von organischen Molekülen mit peripheren Dipolen, deren positives Ende nach aussen steht, verantwortlich zu machen. Eine Bestätigung dafür kann man in der noch intensiveren Rotfärbung von Dimethylaminoazobenzol nach der Adsorption auf Alpha-Aluminiumoxyd sehen. Denn hier handelt es sich um ein vollkommen wasserfreies Oxyd, so dass jegliche Abschwächung durch Wasser in Form von Hydroxylgruppen ausgeschlossen ist. In der Tat zeigt auch das Reflexionsspektrum dieses Adsorpts die grösste Ähnlichkeit mit dem des Farbsalzes.

Bei dem schwächer basischen Aminoazobenzol vermag nur noch Alpha-Aluminiumoxyd eine Rotfärbung hervorzurufen, während die wenigen OH-Gruppen des bei 900°C getrockneten Gamma-Aluminiumoxyds ausreichen, einen ähnlichen Effekt zu unterbinden. Michlers Keton wird ausser Bentonit nur noch von sorgfältig getrocknetem Silikagel mit Farbveränderung adsorbiert. Alle übrigen Substanzen zeigen in ihren Farbkurven weder bei der Adsorption an Silikagel noch bei der an  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wesentliche Veränderungen gegenüber denen der Quarzadsorpte und der reinen Stoffe.

Wie wir gesehen haben, können also bei einer basischen Substanz dieselben Farbveränderungen auftreten durch die Adsorption an protonenaktive Stoffe (Bentonit), an OH-haltige Verbindungen (Silikagel) und an Oberflächen mit Sauerstoff-Ionen ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Bei Bentonit und Silikagel handelt es sich demnach um eine „polar auswählende Adsorption“, da nur ein Teil der Oberfläche aus sauren Zentren besteht. Der durch sie bewirkte Farbumschlag des Farbstoffs in die saure Form ist allerdings in den meisten Fällen so stark, dass er die Farbe der ebenfalls adsorbierten basischen Form überdeckt. Bei stark getrocknetem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dagegen ist die Ursache in dem „polarisierenden“ Einfluss der die Oberfläche bildenden Sauerstoff-Ionen zu suchen. In beiden Fällen werden aber die Adsorpte durch hydroxylhaltige Substanzen ( $\text{H}_2\text{O}$ , Alkohol etc.) wieder entfärbt. Eine Unterscheidung der beiden Adsorptionstypen ist also auf diese Weise nicht möglich.

Obwohl wir bei allen Adsorpten äusserlich dieselben Farbtönungen wie WEITZ wahrnehmen konnten, beweisen jedoch die Reflexionsspektren, dass nur bei den drei vorgenannten organischen Verbindungen, nämlich den beiden Azoverbindungen und Michlers Keton, durch Silikagel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wesentliche Farbveränderungen eintreten. Bei allen übrigen wirkt sich die Adsorption an diese beiden Stoffe nur in geringfügigen Verschiebungen der Absorptionsbanden aus.

Literaturverzeichnis

- (1) LANGMUIR, Z. angew. Chem. 46 (1933), 731.
- (2) J. H. de BOER, Z. phys. Chem. B. 18 (1932), 49.
- (3) E. WEITZ, F. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (1939), 1740, 2099.
- (4) O. N. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. 9 (1876), 522; (1888), 325.
- (5) W. KÖNIG, J. prakt. Chem. 112 (1926), 1.
- (6) E. WEITZ, Z. Elektrochem. 34 (1928), 542.
- (7) H. KUHN, Z. Elektrochem. 53 (1949), 165.
- (8) W. A. WEYL, Research (Suppl.) 3 (1950), 230;  
W. A. WEYL, T. FÖRLAND, Ind. Engng. Chem. 42 (1950), 257.
- (9) A. EISENACK, Z. Mineralogie, A. (1938), 305.
- (10) D. KRÜGER, F. OBERLIES, Ber. dtsch. chem. Ges. 74 (1941), 663, 1711.
- (11) E. A. HAUSER, M. B. LEGETT, J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940), 1811.
- (12) J. M. BLOCH, J. CHARBONELLE, F. KAYSER, Bull. Soc. Chim. France  
1955, 507.
- (13) C. HESSE, O. SAUTER, Naturwiss. 34 (1947), 250.
- (14) J. H. de BOER, Z. phys. Chem. B 15 (1932), 281.
- (15) H. HARTMANN, C. SCHLÄFER, Angew. Chem. 66 (1954), 768.
- (16) W. KRAUSS, H. GRUND, Dissertation München.
- (17) H. RHEINBOLD, E. WEDEKIND, Kolloid Beih. 17 (1923), 151.
- (18) G.-M. SCHWAB, G. DATTLER, Angew. Chem. 50 (1937), 691.  
G.-M. SCHWAB, K. JOCKERS, ebenda 50 (1937), 546.
- (19) H. P. ROOKSBY, Trans. Farad. Soc. 28 (1929), 399.
- (20) R. GLÄSER, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 222 (1949), 1241.
- (21) C. L. THOMAS, J. HICKEY, G. STECKER, Ind. Engng. Chem. 42  
(1950), 866.
- (22) M. PESTEMER, Angew. Chem. 63 (1951), 118.
- (23) G. KORTÜM, M. KORTÜM-SEILER, Z. Naturforsch. 2a (1947), 652.
- (24) G. KORTÜM, H. SCHÖTTLER, Z. Elektrochem. 57 (1953), 353.  
G. KORTÜM, P. HAUG, Z. Naturforsch. 8a (1953), 372.
- (25) A. SCHUSTER, J. Astrophysic 21 (1905), 1.
- (26) P. KUBELKA, F. MUNK, Z. techn. Physik 12 (1931), 593.
- (27) G. KORTÜM, G. SCHREYER, Angew. Chem. 67 (1955), 694.
- (28) G.-M. SCHWAB, Hdb. d. Katalyse Bd. 5, S. 36 (im Druck)
- (29) M. W. TAMELE, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950), 279.
- (30) J. H. de BOER, G. M. M. HOUBEN, Proc. Acad. Wetenschappen,  
Amsterdam B 54 (1951), 421.
- (31) J. H. de BOER, Adv. in Catalysis, Vol. 8 (1956), 61.

- (32) E. WEITZ, Angew. Chem. 66 (1954), 658.
- (33) E. WEITZ, J. SINGER, F. SCHMIDT, Z. Elektrochem. 47 (1941), 69.
- (34) H. WEIL-MALHERBE, J. WEISS, J. Chem. Soc. (1948), 2164.
- (35) C. WALLING, J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950), 1164.
- (36) L. P. HAMMETT, A. J. DEYRUP, J. Chem. Soc. 54 (1932), 2721.
- (37) H. A. BENESI, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956), 5490.
- (38) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond , Cornell University Press,  
Ithaca, N. Y., 1944, p. 396.

## Lebenslauf

Am 26. Mai 1927 wurde ich, Erich Schneck, als Sohn des Versuchstechnikers Robert Schneck und seiner Ehefrau Pauline, geb. Häupel, in München geboren. Dort besuchte ich von 1933 bis 1938 die Volksschule. Anschliessend wurde ich Schüler des Neuen Realgymnasiums München, das ich nach einer durch Arbeits- und Wehrdienst bedingten zweijährigen Unterbrechung im April 1947 absolvierte. Nach einem halbjährigen Aufbaudienst an der Universität München nahm ich dort im Winter 1947 das Studium der Naturwissenschaften auf. Im Jahre 1953 legte ich das Diplom-Examen für Chemiker ab. Unter Anleitung von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB begann ich im Februar 1954 mit der Ausführung der Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation.





